

1. Мантшиян А. А., Ниазян О. М. — Арм. хим. ж., 1981, т. 34, № 6, с. 523.
2. Багдасарян В. Р., Хачатрян Л. А., Ниазян О. М., Мантшиян А. А. — Кип. и кат., 1986, т. 27, № 1, с. 16.
3. Мартirosян В. А., Мантшиян А. А., Гюльзадян А. А., Арсентьев С. Д. — Арм. хим. ж., 1984, т. 37, № 2, с. 76.
4. Карапетян А. З., Ниазян О. М., Мантшиян А. А. — Арм. хим. ж., 1984, т. 37, № 1, с. 3; 1984, т. 37, № 2, с. 73.
5. Багдасарян В. Р., Ниазян О. М., Мантшиян А. А. — Арм. хим. ж., 1986, т. 39, № 9, с. 553.
6. Косоян А. Ж., Хачатрян Л. А., Ниазян О. М., Мантшиян А. А. — Арм. хим. ж., 1986, т. 39, № 4, с. 208.
7. Чижиков Д. М., Румянцев Ю. В., Гольштейн Т. Б., Павлюченко Н. М., Данильченко В. А. — ДАН СССР, 1974, т. 215, № 2, с. 406.
8. Jovanovic Snezana, Purko Vcattmir, Sinadinovic Dragan — Tehnica (SFRS), 1986, v. 41, № 12, p. 1247.

Армянский химический журнал, т. 43, № 2, стр. 84—88 (1990 г.)

УДК 541.035:535.379

КУБОВЫЕ ОСТАТКИ АМИНОСПИРТОВ—СЛАБЫЕ ИНГИБИТОРЫ ЦЕПНОЙ РЕАКЦИИ ОКИСЛЕНИЯ КУМОЛА

Г. С. СИМОНЯН, Б. М. СОГОМОНЯН, Дж. М. НАЛБАНДЯН и Н. М. БЕЙЛЕРЯН
Ереванский государственный университет

Поступило 17 VI 1987

Исследовано ингибирующее действие аминспиртов и их кубовых остатков на реакцию окисления кумола в растворе хлорбензола. Установлено, что они являются хорошими антиоксидантами. Показано, что ингибирующий эффект вышеиспользованных добавок зависит от характера среды.

Рис. 2, табл. 1, библиографических ссылок 8.

В работе [1] отмечается, что полимеризация винилацетата, инициированная системой пероксид бензоила (ПБ)—триэтанолламин (ТЭола), идет с самоторможением, а при полимеризации акрилонитрила (АН) в работе [2] зафиксирован кинетический порядок по инициатору более 0,5.

$$W_{\text{пл}} = K_{\text{эф}} [\text{ПБ}]^{0,7} [\text{ТЭола}]^{0,7} [\text{АН}]. \quad (1)$$

Логично предположить, что либо в аминспирте имеются примеси, либо при окислении амина пероксидом образуются вещества, обрывающие полимерные цепи по линейному механизму.

ТЭола—высококипящая вязкая жидкость (при $P = 155 \text{ торр}$, $T = 550 \text{ К}$). Даже неоднократная перегонка под вакуумом не всегда обеспечивает надежную чистоту. Кроме того, при перегонке не исключается возможность окисления ТЭола.

Отсюда возникает необходимость изучения влияния кубового остатка ТЭола (*), т. к. неустановленная примесь в незначительном

количестве, а также продукты окисления ТЭола (***) могут переходить в дистиллят и таким путем оказаться в полимеризующей системе.

Ранее изучалось ингибирующее влияние аминов и аминок спиртов на радикально-цепную реакцию окисления кумола и этил- и изопропилбензолов [3—6]. В этих работах показано, что K_2 реакции $ROO\cdot + AmH \rightarrow ROOH + Am\cdot \sim 10^2 M^{-1} c^{-1}$.

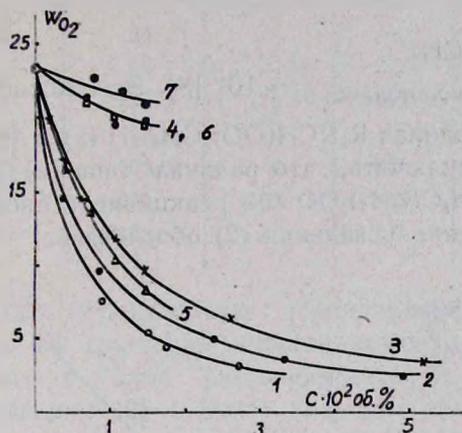


Рис. 1. Зависимость скорости поглощения кислорода при окислении кумола от концентрации амина. [Кумол]=2,8 М, ХБ, 60°: 1—ТЭола, 2—ТЭола*, 3—Тэола**, 4—ДЭола, 5—ДЭола*, 6—МЭола, 7—МЭола*.

Нами изучено ингибирующее влияние моно-, ди- и триэтанол аминов, их кубовых остатков и продукта окисления ТЭола** на классическую реакцию окисления кумола, инициированную α, α -азобисбутиронитрилом (АИБН) в растворе хлорбензола (ХЛ). Кинетические данные, приведенные на рис. 1, обработаны в координатах ранее выведенного для аналогичных систем уравнения [7]:

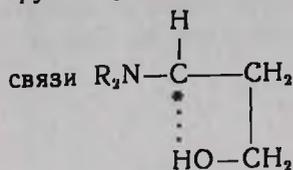
$$\frac{W_{O_2}^0}{W_{O_2}} - \frac{W_{O_2}}{W_{O_2}^0} = 2 \frac{K_7}{W_{NH} K_0} \quad (2)$$

и представлены на рис. 2, где K_0 относится к реакции $RO_2 + RO_2 \rightarrow$ — молек. продукты, K_7 — реакции $RO_2 + AmH \rightarrow ROOH + Am\cdot$.

Нами не учтена возможность параллельного окисления аминок спирта и участия пероксидного радикала аминок спирта (AM_2O_2) в стадии продолжения цепи окисления кумола по следующим соображениям. Во-первых, согласно работам [3—5], при концентрациях 10^{-3} — 10^{-2} М можно пренебречь скоростью окисления (поглощения кислорода) аминок спиртов. В наших опытах $[AmH] \leq 10^{-2}$ М, а $[Кумол]=2,8$ М, причем окисление не доводилось до глубоких степеней. Дело в том, что если даже при $[AmH]=10^{-2}$ М параллельно с реакцией $ROO\cdot + Кумол$ идет реакция $ROO\cdot + AmH$, то

$$\frac{W_{ROO\cdot+RH}}{W_{ROO\cdot+AmH}} = \frac{K_2 [ROO\cdot] [RH]}{K_2 [ROO\cdot] [AmH]} = \frac{10^2 \cdot 2,8}{10^2 \cdot 10^{-2}} = 280.$$

Во-вторых, нами использованы аминоспирты, отличающиеся от алкилфатических аминов тем, что аминоспиртовый радикал значительно менее реакционноспособен, чем соответствующий, не содержащий OH-группы радикал, благодаря образованию внутримолекулярной Н-



связи $R_2N-CH_2-CH_2-OH$ ($K_{R_2NCH_2CH_2OH+O_2}/K_{R_2NCH_2CH_2OH+O_2} \sim 10$) [8]. Это можно распространить и на пероксидный радикал $R_2NCH(OO\cdot)CH_2OH$ (а) и $R_2NCH(OO\cdot)CH_2OR$. Отсюда можно заключать, что радикал типа (а) значительно уступает радикалу $C_6H_5C(CH_3)_2OO\cdot$ по реакционной способности. По этим причинам применение уравнения (2) обосновано.

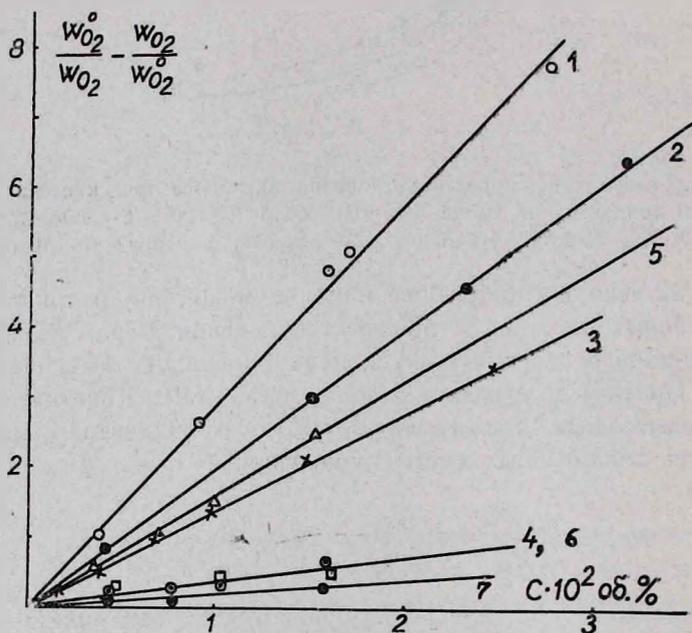


Рис. 2. Зависимость анаморфозы скорости поглощения кислорода от концентрации амина в координатах уравнения (2). $[Kумол]=2,8$ М, ХБ, 60° ; 1—ТЭола, 2—ТЭола*, 3—ТЭола**, 4—ДЭола, 5—ДЭола*, 6—МЭола, 7—МЭола*.

Поскольку, пока неизвестна химическая природа использованных веществ (более точно: кубовый остаток, по всей вероятности, является не индивидуальным веществом, а смесью) и определение концентрации невозможно, концентрация на оси абсцисс приведена в объемных %. Тангенс угла наклона прямых дает величину, пропорциональную K_7 в условных единицах.

Из таблицы следует, что: а). с точки зрения ингибирующего действия ДЭола, МЭола и кубовый остаток в данном случае не представляют интереса; б). наибольшим ингибирующим эффектом обла-

дает ТЭола. Кубовые остатки ТЭола и ДЭола оказались слабее. Но если учесть, что это отходы, которые выбрасываются в канализацию, то брать их можно в больших количествах.

Таблица

Добавка	K_7 об. $\%^{-1} \text{ c}^{-1}$			
	100% ХБ С%ТБ	91% ХБ 9% ТБ	87% ХБ 13% ТБ	50% ХБ 50% ТБ
МЭола	30	—	—	—
ДЭола	30	—	—	—
ТЭола	280	120	130	125
МЭола*	20	—	—	—
ДЭола*	160	—	160	150
ТЭола*	200	120	120	130
ТЭола**	130	—	120	120

Следует отметить ограниченную растворимость аминоспиртов и их производных в ХБ (растворы опалесцируют). Во избежание осложнений, связанных с малой растворимостью, и с целью проверки применимости уравнения (2) в более широком интервале концентраций использованных добавок последующие измерения проводили в ХБ, содержащем разные количеств трет-бутанола (ТБ).

Как следует из таблицы, ингибирующая способность ТЭола и его кубового остатка заметно снижается в присутствии 9% ТБ. Последующее увеличение его количества больше не оказывает воздействия.

Из полученных данных следует, что ингибирующий эффект вышеиспользованных добавок зависит от характера среды, а использование их как ингибиторов радикально-цепного процесса окисления кумола в присутствии спирта нецелесообразно.

ԱՄԻՆԱՍՊԻՐՏՆԵՐԻ ԹՈՐՄԱՆ ՄԵԱՑՈՐԴՆԵՐԸ ԿՈՒՄՈՒԻ ՕՔՍԻԴԱՑՄԱՆ
ՇՂԹԱՅԱԿԱՆ ՌԵԱԿՑԻԱՅԻ ԻՆՀԻԲԻՏՈՐՆԵՐ

Վ. Մ. ՍԻՄՈՆՅԱՆ, Բ. Մ. ՍՈԳՈՄՈՆՅԱՆ, Ջ. Մ. ՆԱԼԲԱՆԴՅԱՆ և Ն. Մ. ԲԵՅԼԵՐՅԱՆ

Ցույց է տրված, որ տրիէթանոլամինի թորման մնացորդը քլորբենզոլի միջավայրում ինհիբիցնում է կումոլի օքսիդացման շղթայական ռեակցիան: Նրա ինհիբիցնող էֆեկտը հավասարազոր է մաքուր տրիէթանոլամինի էֆեկտին:

STILLAGE RESIDUES OF AMINOALCOHOLS AS INHIBITORS
FOR CUMENE CHAIN OXIDATION REACTION

G. S. SIMONIAN, B. M. SOGHOMONIAN, J. M. NALBANDIAN
and N. M. BEILERIAN

It has been shown that a stillage residue from triethanolamine distillation intibits of cumene chain-radical oxidation reaction. The same effect has been observed in the case of pure ethanolamine.

ЛИТЕРАТУРА

1. Бейлерян Н. М., Мхитарян С. Л., Чалтыкян О. А. — Арм. хим. ж., 1972, т. 25, № 7, с. 568.
2. Согомонян Б. М., Симонян Г. С. — Межвуз. сб. науч. трудов, Химия и химич. технология, Ереван, ЕГУ, 1983, вып. 2, с. 50.
3. Беляков В. А., Налбандян Дж. М., Бейлерян Н. М. — Нефтехимия, 1982, т. 22, № 4, с. 494.
4. Беляков В. А., Налбандян Дж. М., Бейлерян Н. М. — Арм. хим. ж., 1982, т. 35, № 7, с. 436.
5. Налбандян Дж. М., Бейлерян Н. М., Беляков В. А. — Арм. хим. ж., 1985, т. 38, № 7, с. 403.
6. Николаевский А. Н., Кучеренко В. Н., Енальев В. Д., Копейкин В. Д. — Кин. и кат., 1986, т. 27, вып. 5, с. 1241.
7. Эмануэль Н. М., Денисов Е. Т., Майзус З. К. — Цепные реакции окисления углеводородов в жидкой фазе. М., Наука, 1965, с. 17.
8. Бейлерян Н. М., Меликсетян Р. П., Чалтыкян О. А. — ДАН АрмССР, 1972, т. 54, с. 224.

Армянский химический журнал, т. 43, № 2, стр. 88—93 (1990 г.)

НЕОРГАНИЧЕСКАЯ И АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 546:72:66.021.97546.881:661.888

ИЗУЧЕНИЕ ПРОЦЕССА ВЫЩЕЛАЧИВАНИЯ КОНЦЕНТРАТА МАГНЕТИТ-ОЛИВИНИТОВОЙ РУДЫ СВАРАНЦСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ (АрмССР) МИНЕРАЛЬНЫМИ КИСЛОТАМИ

III. ИЗУЧЕНИЕ ПРОЦЕССА ВЫЩЕЛАЧИВАНИЯ АЗОТНОЙ КИСЛОТОЙ

А. А. ГЮЛЬЗАДЯН, В. А. МАРТИРОСЯН, Р. Г. АЛИХАНЯН и М. А. АШИКЯН

Ереванский политехнический институт им. К. Маркса

Поступило 29 VI 1988

Исследован процесс выщелачивания концентрата, полученного после 3-кратной мокрой магнитной сепарации магнетит-оливинитовой руды Сваранцского месторождения (55% Fe) азотной кислотой в температурном интервале 293—371 К с целью дальнейшего повышения в нем содержания железа. Показана возможность химического обогащения с селективным удалением из состава концентрата основной массы оливина путем растворения в азотной кислоте и получения нового концентрата с содержанием железа ~ 65—67%.

Табл. 6, библиограф. ссылки 3.

В предыдущих работах предварительными термодинамическими расчетами, проведенными для реакций Fe_3O_4 , Fe_2SiO_4 и Mg_2SiO_4 , входящих в состав концентрата, с минеральными кислотами была показана принципиальная возможность отделения магнетита от силикатов железа и магния в температурном интервале 298—373 К [1].

Сравнение этих данных показало преимущество разложения азотной кислотой по сравнению с HCl и H_2SO_4 . В случае разложения азотной кислотой заметно подчеркивалась разность между значениями ΔG_T^0 для реакций разложения Fe_3O_4 (+180—200 кДж/моль) и $(Fe, Mg)_2SiO_4$, т. е. Fe_2SiO_4 и Mg_2SiO_4 (—120——150 кДж/моль). Эта