

石油化工译文集

第 二 集

SHIYOU HUAGONG YIWENJI

烃类的氧化

抚顺市石油化学工业研究所等译

石油化学工业出版社

石油化工译文集

第二集

烃类的氧化

抚顺市石油化学工业研究所 等译

石油化学工业出版社

内 容 提 要

烃类氧化可制得多种石油化工产品, 其中液相氧化是最近发展的新工艺。这次选入烯烃环氧化方面的九篇文章, 介绍了烯烃在催化剂作用下, 用氢过氧化物环氧化的反应机理、各类催化剂的性能及发展趋向等。

可供有关科研生产部门的技术人员及高等院校师生阅读。

石油化工译文集

第五集

烃类的氧化

抚顺市石油化学工业研究所 等译

石油化学工业出版社 出版

(北京安定门内和平门北角16号)

燃料化学工业出版社印刷二厂 印刷

新华书店北京发行所 发行

*

开本 $787 \times 1092 \frac{1}{32}$ 印张 $5 \frac{7}{8}$

字数 128 千字 印数 1—3,300

1975年7月第1版 1975年7月第1次印刷

书号15063·化18 定价 0.62 元

前 言

很早以来，氧化反应便是生产石油化工产品的重要领域之一。最初，主要是研究气相法，以后气相法与液相法同时发展。近来，由于液相法具有经济方面的优越性而加速了它的发展。其中，以氢过氧化物为氧化剂的烯烃环氧化，尤为人们所重视。目前，该反应虽已用于环氧丙烯的工业生产，但仍在继续进行深入地研究。这里，介绍了烯烃用氢过氧化物环氧化方面的文章共九篇，供有关科研生产部门的技术人员与高等学校师生参考。

本译文集的译校单位有：抚顺市石油工业研究所、抚顺市石油研究所、吉林大学和辽宁大学等。由于限于水平，错误之处在所难免，诚望广大读者提出批评指正。

译者

1973年8月

目 录

烃类液相氧化链反应理论的现状	1
自动氧化进展	22
烯烃的环氧化	34
金属催化的氢过氧化物氧化	45
烯烃在氢过氧化物作用下的环氧化	60
用有机过氧化物的氧化反应	89
烯烃在钼催化剂下用氢过氧化物的均相催化环氧化	116
烯烃液相直接环氧化的机理	126
辛烯-1用六烷基钼的催化环氧化	172

烃类液相氧化链反应理论的现状

Н. М. Эмануэль

文中叙述了烃类液相链氧化机理的细节，并补充了一些近来发现的链引发、增长、支化等基本步骤。在反应过程中，自由基是由氢过氧化物于 $O-O$ 键处分解和氢过氧化物与原料烃以及氧化产物之间相互作用生成的。

在深度转化时，和过氧基与烃之间的主要反应同时发生的 RO_2 与氢过氧化物及醇的反应变得重要了。测定了一些化合物的这些反应与链终止的速率常数。链增长的其他途径即伴随有 $C-C$ 键断裂的过氧基的异构化与分解作用（与烃类气相氧化一样），可在反应器壁的催化作用下发生。

确立了烃类氧化过程中，过氧基的溶剂化作用的重要性。已经发现，降低介质的介电常数，和生成氢键一样，可以导致 RO_2 基反应性能的下降。在均相反应器中（在开放系统中）氧化的基本动力学已经搞清楚了。

研究了丁烷液相氧化的机理，环氧丙烷和其他共氧化产物的制备，并评价了它们的效率。也发现了由过氧酰基与双键间的相互作用而发生的烯烃的环氧化作用。

最后还讨论了基于利用歧化反应的性质与特点，以实现新工艺的可能性。

烃类与其他有机化物的液相氧化是按支化链式反应进行的^[1]。

由于在许多国家中进行了大量实验的结果^[2]，确定了氧

化反应的概貌。其中包括下列基本步骤：链引发（初始自由基的形成），生成过氧基 RO_2 ；与中间体氢过氧化物 $ROOH$ 的链增长，链支化（中间体氢过氧化物分解为自由基，即在时间上落后于基本链增长的所谓退化分支），以及由过氧基 RO_2 再化合的链终止。

得自苏联化学物理研究所的资料，用新的基本反应补充了液相氧化这一反应过程。这些新的基本反应有反应最初阶段的，也有深度转化阶段的。随着中间产物和最终产物在反应系统中的出现，可以测出各基本步骤的速率常数。

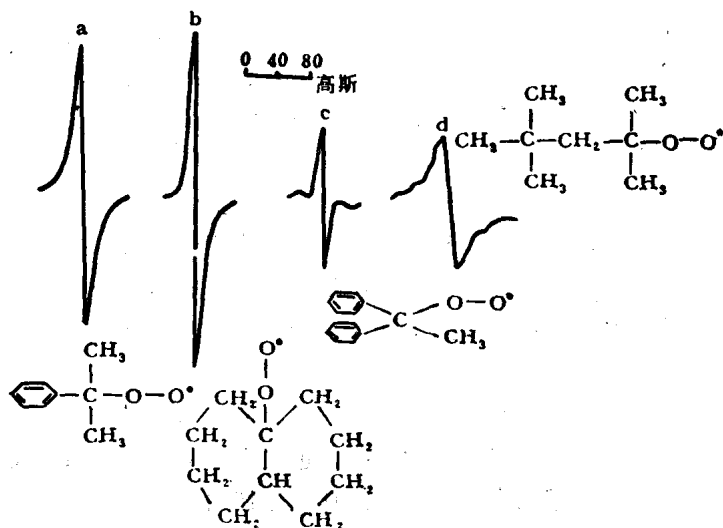
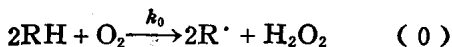


图 1 过氧自由基的电子自旋共振光谱图

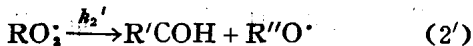
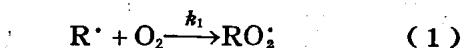
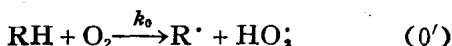
a—异丙苯氧化中，硬脂酸钴为催化剂，1克/升，90℃；b—苯烷氧化中，双环己基过碳酸酯为引发剂，0.1克分子/升，80℃；c—1,1-二苯基乙烷氧化中，双环己基过碳酸酯为引发剂，0.13克分子/升，69℃；d—异辛烷氧化中，双环己基过碳酸酯为引发剂，76℃

高活性的 RO_2 基是链反应传递的中心。在化学物理研究所的实验室中,利用电子自旋共振技术,已经在一些液相氧化反应中检出了 RO_2 基(见图3)。

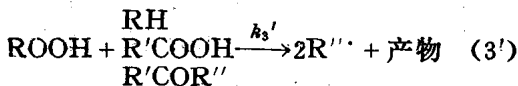
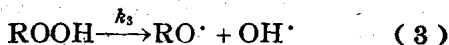
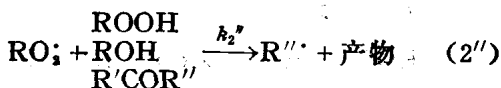
按一般的形式,氧化机理可以用下列的基本反应表示:



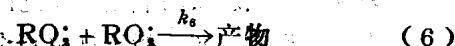
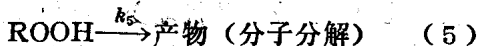
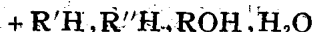
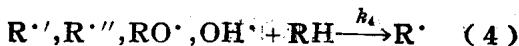
最近发现的链引发反应



最近发现的链增长反应



最近发现的链支化反应



确立了正癸烷^[4],四氢化萘^[5],环己酮^[6]等烃类液相氧化中链引发的三分子机理。

确立了抑制剂消耗率对烃浓度和在氧化气体中氧的分压

的相互关系。从而发现了链引发对氧化生成物是二级反应，

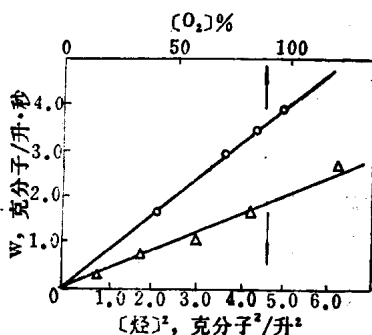
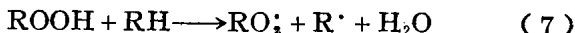


图 2 正癸烷链引发速率与
烃浓度和氧浓度的关系
氧化反应温度150℃

对氧则为一级反应 (见图 2)。

深度氧化时，退化分支反应成为自由基的主要来源。中间体过氧化物 ROOH 是使链分支的根源。由氢过氧化物生成的自由基说明不仅可由 O—O 键断裂的单分子分解得到 (反应 3)，也可由两个饱和分

子的相互作用得来^[7]。



在正癸烷和氯苯 (选作惰性溶剂) 的混合物中，从测定正癸基氢过氧化物分解为自由基速率的实验中可以看出 (见图 3)，链支化速率与混合物中正癸烷浓度成正比。直线在 Y 轴上的截距，相当于单分子反应 (3) 生成自由基的速率。正癸基氢过氧化物分解成自由基的速率，随烃分子中 C—H 键强度的减少而增大。其顺序为：

正癸烷 > 2,7-二甲基辛烷 > 乙苯 > 油酸甲酯

深度转化时，链支化的机理变得更加复杂。氢过氧化物和在反应混合物中累积起来的氧化产物之间形成的氢键，开始显著地影响这一反应。图 4 指出自由基生成的速率是有机酸浓度的函数。当加少量 RCOOH 于混合物中时，链支化速率 w_* 最初增加；然后，自某一浓度开始，便与酸浓度无关。这一关系证明氢过氧化物与酸生成中间络合物 (P)。由于分

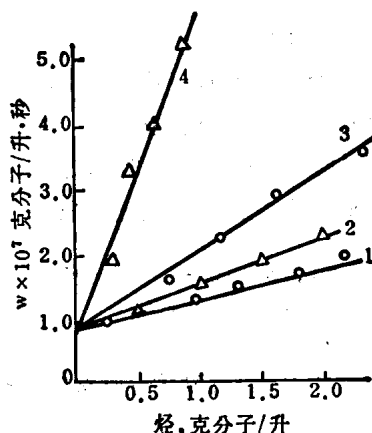


图 3 链支化速率与烃浓度的关系

溶液: 1. 氯苯—正癸烷; 2. 氯苯—2,7-正辛烷; 3. 氯苯—乙苯;
4. 氯苯—油酸甲酯;

氢过氧化物浓度 $[\text{ROOH}]_0 = 0.03$ 克分子/升, 温度 130°C

子间氢键的存在, 有利于这一络合物氢过氧化物分子中 O—O 键的断裂, 而生成自由基^[8]。因此在深度转化时, 链支化的速率可以用方程式描述为:

$$w_{\star} = k_{31}[\text{ROO}]_{\star} + k_{32}[\text{P}] \quad (8)$$

式中 $k_{31} = k_3 +$

$$k_3'[\text{RH}]$$

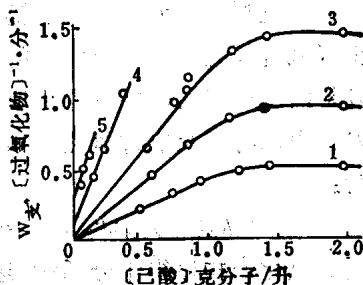


图 4 在不同温度下, $w_{\star}[\text{ROOH}]$ 己酸浓度的关系

反应温度: 1. 100°C ; 2. 110°C ;
3. 120°C ; 4. 140°C ; 5. 150°C

以氢过氧化物浓度 $[\text{ROOH}]_{\text{总}}$ 及一元酸浓度 $[\text{RCOOH}]_{\text{总}}$ 表示络合物的浓度, 则得

$$[P] = K[ROOH]_{\text{总}}[RCOOH]_m^n \quad (9)$$

$$[ROOH]_{\text{总}} = [ROOH]_x - [P]$$

$[ROOH]_x$ 为氢过氧化物的总浓度。

用与 $[RCOOH]_m$ 无关的曲线部分取得的值 $w_x/[ROOH]_x$, 可以求出络合物分解的速率常数

$$k_{32} = 1.18 \times 10^7 e^{\frac{-16100}{RT}} \text{ 分}^{-1}$$

确定了络合物生成的平衡常数为

$$K = 5.76 \times 10^{-4} e^{\frac{-16100}{RT}} \text{ 升}^2/\text{克分子}^2, \text{ 以及络合物中的分子数 } (n=2)。$$

链增长的机理研究表明, 在基本链增长反应 (2) 的同时, 液相氧化包括伴有 C—C 键断裂并生成羰基化合物及醇自由基的过氧基异构化反应。对气相氧化前已观察到类似的自由基分解反应^[1,9]。

在氧化过程中还发生其他的链增长反应, 如自由基与氧化产物 (氢过氧化物、醇及酮) 的反应。测定了氧化产物对于 RO₂ 基的反应能力, 并且得出反应 (2) 的速率常数, 以及 RO₂ 自由基与醇及氢过氧化物相互作用的链增长速率常数之比为:

$$k_2:k_2'_{ROH}:k_2''_{ROOH} = 1:6:113 \quad (10)$$

因此氧化产物显得十分活泼, 这对氧化机理有重要影响。

链终止发生于两个自由基的再化合。研究过了许多烃类的链引发、支化、增长和终止的基本速率常数^[2]。在我们实验室中已经研究出一种测定氢过氧化物基再化合速率常数的化学发光新技术。这方法是记录加入引发剂时, 反应系统自一种稳态过渡到另一状态时的化学发光强度。 k_6 是在引发剂加入已加热到实验温度的反应器后, 由曲线的非稳态部分测

出的。发光强度与自由基浓度的关系为 $I = NK_6[RO_2]^2$ ，式中的 N 为发光产率

$$\frac{d[RO_2]}{dt} = w_i - k_6 [RO_2]^2$$

将上式积分，并以 $\sqrt{I/k_6}$ 代 $[RO_2]$ 则得关系式为

$$\ln \frac{\sqrt{I_\infty} + \sqrt{I}}{\sqrt{I_\infty} - \sqrt{I}} = 2t\sqrt{k_6 \times w_i}$$

式中 I 与 I_∞ 分别代表在 t 与 $t \rightarrow 0$ 时的发光强度。

甲乙酮氧化的化学发光特性曲线，如图 5 所示。

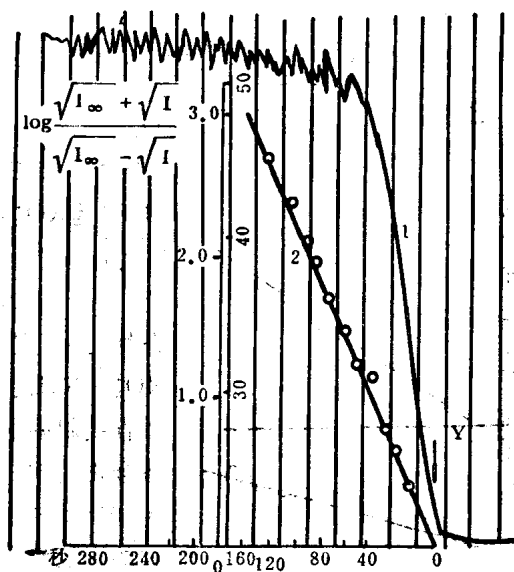


图 5 甲乙酮化学发光变化曲线的测定

甲乙酮与苯的克分子比 $[C_4H_8O]:[C_6H_6]=1:4$

曲线1—链引发速率为 3.8×10^{-3} 克分子/升·秒；

曲线2—为曲线1的半对数值

温度为 60°C ，加入引发剂时间用箭头标出

最近我们研究了介质对液相中自由基反应的速率与途径的主要影响。

RO₂基与氧化产物的反应, 和过氧基的再化合同样, 表现为两个偶极间的相互作用。当甲乙酮以非极性溶剂苯稀释时(温度150℃压力50气压), 链引发速率常数(k_2)与终止速率常数(k_6)变小^[12]。实验数据与两个偶极矩间的相互作用为介质的介电函数的克尔克伍德(KirKwood)方程式

$$\log k = \log k_0 - \frac{1}{2.3KT} \cdot \frac{\epsilon - 1}{2\epsilon + 1} \sum \frac{\mu^2}{\gamma^3}$$

相符(见图6)。

式中 k_0 为气相的真实反应速率常数, 并且,

$$\sum \frac{\mu^2}{\gamma^3} = \frac{\mu_{RH}^2}{\gamma_{RH}} + \frac{\mu_{RO_2}^2}{\gamma_{RO_2}} - \frac{\mu_{\neq}^2}{\gamma_{\neq}^2}$$

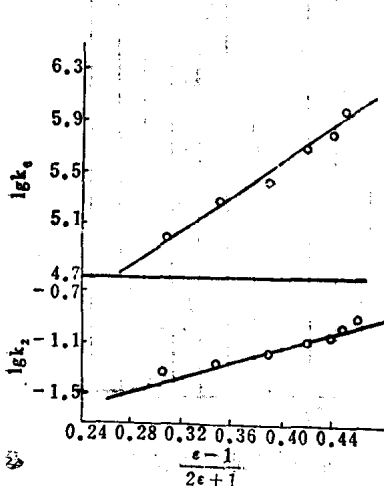


图6 甲乙酮在苯中氧化时, $\log k_0$ 、 $\log k_2$ 与 $\epsilon-1/2\epsilon+1$ 的关系

反应温度: 60℃

μ_{RO_2} , μ_{RH} , γ_{RH} , γ_{RO_2} 为 RO₂ 基与反应物的偶极矩与有效半径; $\mu_{\neq}$, $\gamma_{\neq}$ 为与活化络合物的相应值。关于 RO₂ + RH 的反应, 由图6直线斜率所得的活化络合物的偶极矩为 8.4×10^{-18} CGSE (此络合物的可能结构之一的偶极矩计算值为 $\mu_{\neq} = 8.1 \times 10^{-18}$ CGSE); 过氧基的再化合的偶极矩 $\mu_{\neq} = 10.1 \times 10^{-18}$ CGSE

(计算值是 $\mu_* = 10 \times 10^{-18}$ CGSE)。

氧化产物的组成取决于链增长反应(2与2')速率比。当甲乙酮用苯稀释时,由反应(2)所生成的产物减少,而 w_2/w_2' 的比值则逐渐降低到接近于在可比条件下甲乙酮气相氧化的比值(表1)^[13]。

氧化在水溶液中进行时,过氧基与水之间生成的氢键,导致 RO_2 基变成了 $RO_2 \cdots H_2O$ 。当稀释度逐渐增加时,链增长与链终止的速率常数逐渐下降,并达到一极限值(见图7)。

甲乙酮在水相中氧化是有选择性的,醋酸是唯一的反应产物(占已反应甲乙酮的99%)。这是由于溶剂化自由基 RO_2 与甲乙酮的相互作用速率低于溶剂化自由基 RO_2 分解速率的缘故^[14]。

烃类液相氧化反应是许多现代石油化学工艺过程的基础。在接近临界温度与压力条件下,液化的气态烃进行氧化,看来是很有前途的。

丁烷液相氧化早在1955年研究成功^[15],它是制取醋酸与甲乙酮的最好方法,可作为反映这类反应高效率的一个例子。

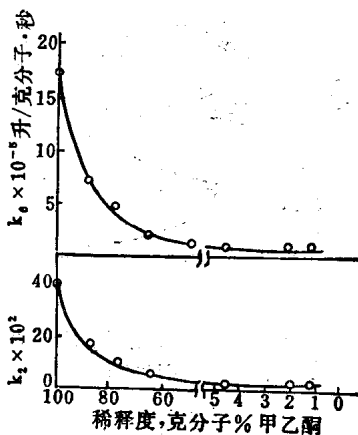


图7 链增长与链终止速率与甲乙酮被水稀释度的关系

反应温度: 60℃

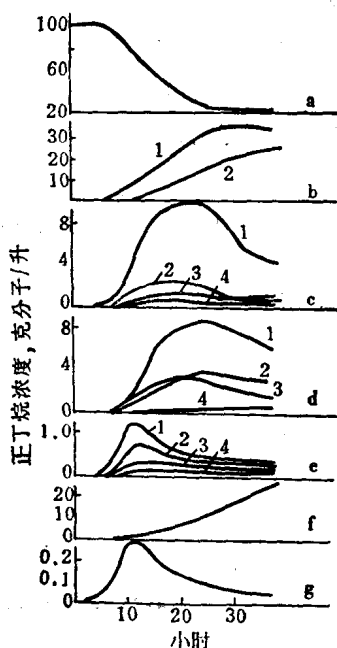


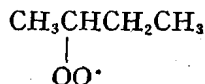
图 8 正丁烷液相氧化的动力学曲线及反应产物积累情况

反应条件: 145℃, 压力150大气压, 空气流量20升/小时

a—丁烷消耗量; b—酸的积累量: 1. 醋酸, 2. 甲酸; c—羰基化合物: 1. 甲乙酮, 2. 丁二酮, 3. 丙酮, 4. 乙醛; d—酯: 1. 醋酸乙酯, 2. 醋酸甲酯, 3. 醋酸丁酯, 4. 酮醇酯类与醋酸酯; e—醇: 1. 仲丁醇, 2. 乙醇, 3. 甲基羟乙基酮, 4. 甲醇; f—CO₂; g—过氧化物

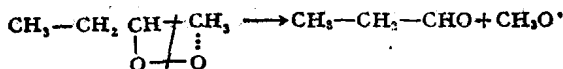
用色谱分析丁烷液相氧化产物的组成表明^[16]除了主要产物: 醋酸、甲乙酮及醋酸乙酯外, 还有其他的含氧化合物 (见图 8)。

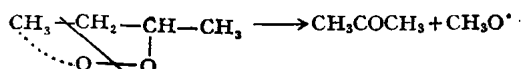
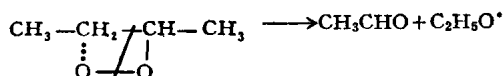
链增长的两种途径 (第 3 页的反应 2 与 2'), 是生成丁烷氧化产物反应机理的基础。氢过氧化物及其转化产物: 甲乙酮、丁二酮、仲丁醇、醋酸、醋酸乙酯等是由反应 (2) 生成的。含有低于四个碳原子的产物, 是由反应 (2') 及由 RO₂ 基的异构化与分解作用生成的。



自由基可按三种异构化途径进行分解, 这决定于自由基中氧原子上的

自由价转移到那一个碳原子上。





丁烷液相氧化的选择性（与丁烷气相氧化相比，反应（2）的产物占优势），可以用丁烷浓度对过氧自由基单分子与双分子反应速率的影响来说明。这些反应谢苗诺夫曾研究过^[1]。

在相同条件下（145℃，压力50大气压，不锈钢反应器），对丁烷的液相与气相氧化进行研究，唯一的区别是丁烷的密度不同。确立了液相时的速率比为 $w_2/w_{2'} = 7.8$ ，气相时速率比为1.02，即从液相到气相这个比值降低了七倍。它与丁烷密度成正比，在此情况下，丁烷密度也相差6.5倍。

丁烷液相氧化中，过氧基的异构化与分解，反应器壁的性质起主要作用（见图9）。这由下面的事实可以看出：丁烷在玻璃反应器中氧化时，完全没有 RO_2 分解产物，而在钢质反应器中则能占反应丁烷量的20%。当反应器充填不锈钢填料时，分解产物量还要大（可高达35%）。

含有小于四个碳原子产物的生成，与丁烷氧化中金

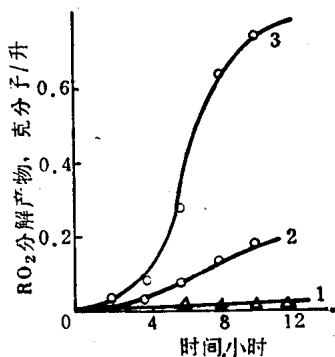


图9 丁烷液相氧化时，过氧基分解产物积累的动力学曲线
温度145℃，压力50大气压。1—玻璃反应器；2—无填料的不锈钢反应器；3—加不锈钢填料

属对氢过氧化物分解的催化作用无关。当反应器充以填料时，仲丁基过氧化物的分解速率增加，但产物组成仍然不变（见图10）。因此，在烃类液相氧化中，过氧基的异构化接着就分解是发生于反应器壁的多相催化反应。

最近查明聚四氟乙烯反应器壁对液化气的氧化也有催化作用。在聚四氟乙烯反应器中，丁烷与丙烷液相氧化比在钢质或玻璃反应器中的反应速度快得多（见图11）^[18]。和在液

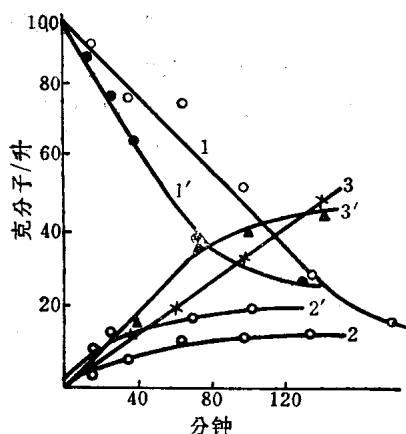


图 10 仲丁基过氧化物的消耗及其热分解产物积累的动力学曲线

1、2、3—无填料钢质反应器；1'、2'、3'—有填料钢质反应器，温度145℃，压力50大气压。1、1'—氢过氧化物的消耗量；2、2'—甲乙酮积累量；3、3'—仲丁醇积累量

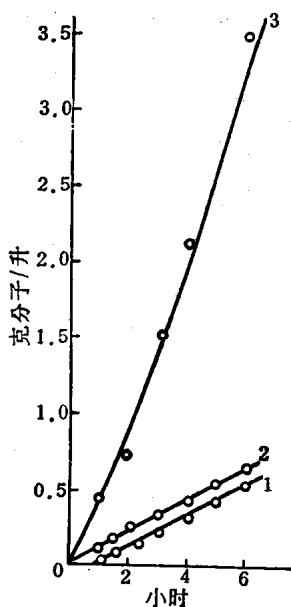


图 11 在苯溶液中丙烯液相氧化总产物积累速率的动力学曲线

温度145℃，压力50大气压。
1—不锈钢反应器无引发剂；
2—不锈钢反应器有二异丁基氢过氧化物为引发剂；3—聚四氟乙烯反应器，无引发剂