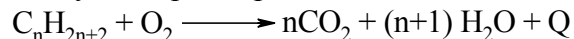


7.6.2. Окисление алканов

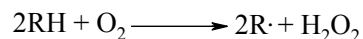
При полном окислении алканов образуются диоксид углерода и вода. Эта реакция идёт с большим выделением тепла и реализуется при сгорании алканов в составе топлив.



В нефтехимическом синтезе интерес представляют реакции неполного окисления алканов для получения спиртов, кислот, альдегидов, кетонов и др. Основы теории процессов окисления углеводородов заложены Бахом и Энглером и продолжены в исследованиях Н.Н. Семёнова, Н.М. Эммануэля и других учёных.

Установлен принципиальный механизм окисления, включающий элементарные стадии зарождения, продолжения, разветвления, обрыва цепи с образованием различных продуктов окисления.

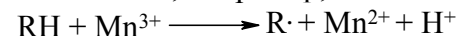
Зарождение цепи. Зарождение цепи в отсутствие катализаторов происходит при действии кислорода на молекулу углеводорода по реакции:



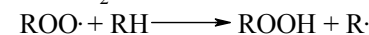
Энергия разрыва связи $\begin{array}{c} | \\ -C-H \\ | \end{array}$ в зависимости от природы соединения изменяется от 290 до 420 кДж/моль. Например, при окислении декана, тетралина, циклогексана зарождение цепей осуществляется по тримолекулярной реакции. В случае окисления метилэтилкетона и этилового спирта при 145-200 °С и давлении 5 МПа зарождение цепей происходит по бимолекулярной реакции. В некоторых случаях процесс зарождения цепей оказывается гетерогенным и идёт на стенках реакционного сосуда.

Свободные радикалы при иницировании могут образоваться также за счёт воздействий на систему энергии извне (фотохимическое иницирование, действие ионизирующих излучений, применение фотосенсибилизаторов).

В качестве инициаторов в реакциях окисления углеводородов могут быть использованы соединения металлов переменной валентности, например, ионы Mn^{3+} :



Продолжение цепи. Образовавшийся в системе за счёт процессов зарождения или вырожденного разветвления цепи свободный радикал $R\cdot$ начинает цепь окислительных превращений:



Присоединение радикала $R\cdot$ к кислороду происходит очень быстро и практически без энергии активации (константа скорости реакции 10^7 - 10^8 л/моль·с). Затем при взаимодействии радикала $ROO\cdot$ с углеводородом образуется гидропероксид. Энергия активации этой реакции изменяется в диапазоне 17-68 кДж/моль.

Свободная валентность пероксидного радикала может насыщаться за счёт отрыва атома Н от молекулы или от самого радикала. При этом происходит внутримолекулярная изомеризация с образованием радикала, содержащего гидропероксидную группу и свободную валентность у другого атома углерода.

Реакция пероксидного радикала со связью $\begin{array}{c} | \\ -C-H \\ | \end{array}$ в β - и γ -положениях не имеет пространственных затруднений и должна протекать сравнительно легко.

Радикалы $ROO\cdot$ по мере накопления продуктов реакции реагируют не только с исходным веществом, но и с более реакционноспособными продуктами его превращения — гидропероксидами, спиртами, кетонами, сложными эфирами.

Пероксидный радикал может не только отрывать атом водорода от кетопроизводных, но и присоединяться по карбонильной группе:

