

Химия и технология органических веществ
Chemistry and technology of organic substances

УДК 661.723.097.3:546.733

<https://doi.org/10.32362/2410-6593-2024-19-6-497-507>

EDN BWUXJG



НАУЧНАЯ СТАТЬЯ

Высокоэффективная каталитическая система для жидкофазного окисления 1-хлор-*n*-гексадекана кислородом воздуха

В.Н. Сапунов¹, Ю.Л. Зотов²✉, Нгуен Тхань Тунг², Ю.В. Попов², Е.В. Шишкин²

¹ Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, 125047 Россия

² Волгоградский государственный технический университет, Волгоград, 400005 Россия

✉ Автор для переписки, e-mail: ylzotov@mail.ru

Аннотация

Цели. Разработка высокоэффективной каталитической системы для жидкофазного окисления длинноцепочечных монохлорированных алканов кислородом воздуха в смесь высококипящих хлорсодержащих карбоновых кислот, которые могут служить сырьем для получения многофункциональных добавок для поливинилхлорида.

Методы. Исследование жидкофазного окисления 1-хлор-*n*-гексадекана (1-ХГД) кислородом воздуха в присутствии двухкомпонентной каталитической системы, состоящей из $\text{St}_2\text{Co}(\text{OH})$ и *N*-гидроксифталимида (*N*-ГФИ). Расход воздуха при окислении 1-ХГД контролировали газовым счетчиком. Идентификацию, состав и содержание исходного 1-ХГД для контроля конверсии проводили с использованием хромато-масс-спектрометрического анализа на приборе Agilent GC 7820A/MSD 5975. Строение гидроксистеарата кобальта(III) подтверждено инфракрасной спектроскопией.

Результаты. Исследование двухкомпонентной каталитической системы $\text{St}_2\text{Co}(\text{OH})$ –*N*-ГФИ в реакции окисления 1-ХГД кислородом воздуха показало, что оба компонента каталитической системы участвуют в процессе образования гидропероксидов, что значительно ускоряет их образование и способствует созданию высоких содержаний гидропероксидов в реакционной массе. Установлено, что $\text{St}_2\text{Co}(\text{OH})$ в составе двухкомпонентной каталитической системы ускоряет реакцию разложения гидропероксидов лучше, чем St_2Co в составе изученной нами ранее двухкомпонентной каталитической системы St_2Co –*N*-ГФИ. Полученные оксидаты могут служить сырьем для создания многофункциональных добавок для переработки поливинилхлорида.

Выводы. Установлено, что для жидкофазного окисления 1-ХГД кислородом воздуха двухкомпонентная каталитическая система $\text{St}_2\text{Co}(\text{OH})$ –*N*-ГФИ является более эффективной, чем двухкомпонентная каталитическая система St_2Co –*N*-ГФИ. Найдено, что для жидкофазного окисления 1-ХГД кислородом воздуха оптимальное содержание двухкомпонентной каталитической системы $\text{St}_2\text{Co}(\text{OH})$ –*N*-ГФИ в реакционной массе составляет 9 мол. % от загрузки сырья при мольном соотношении компонентов 1 : 6. Такая каталитическая система позволяет получать кислотное число в оксидате 42 мгКОН/г через 10 ч окисления.

Ключевые слова

1-хлор-*n*-гексадекан, жидкофазное каталитическое окисление, двухкомпонентная каталитическая система, гидроксистеарат кобальта, *N*-гидроксифталимид, гидропероксид, конверсия, кислотное число, карбоновые кислоты

Поступила: 03.05.2024

Доработана: 05.08.2024

Принята в печать: 17.10.2024

Для цитирования

Сапунов В.Н., Зотов Ю.Л., Нгуен Т.Т., Попов Ю.В., Шишкин Е.В. Высокоэффективная каталитическая система для жидкофазного окисления 1-хлор-*n*-гексадекана кислородом воздуха. *Тонкие химические технологии*. 2024;19(6):497–507. <https://doi.org/10.32362/2410-6593-2024-19-6-497-507>

RESEARCH ARTICLE

Highly efficient catalytic system for liquid-phase oxidation of 1-chloro-*n*-hexadecane with atmospheric oxygen

Valentin N. Sapunov¹, Yuriy L. Zotov², , Nguyen Thanh Tung², Yuriy V. Popov², Evgeniy V. Shishkin²

¹ Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, 125047 Russia

² Volgograd State Technical University, Volgograd, 400005 Russia

 Corresponding author, e-mail: ylzotov@mail.ru

Abstract

Objectives. To develop a highly efficient catalytic system for the liquid-phase oxidation of long-chain mono-chlorinated alkanes by oxygen in air to a mixture of high-boiling chlorinated carboxylic acids, which can serve as raw materials for the production of multifunctional additives for polyvinyl chloride.

Methods. The liquid-phase oxidation of 1-chloro-*n*-hexadecane by oxygen in air in the presence of a two-component catalytic system of St₂Co(OH) and *N*-hydroxyphthalimide (*N*-HPI) was investigated. The air flow rate during the oxidation of 1-chloro-*n*-hexadecane was controlled by a gas meter. Identification, composition, and content of the starting 1-chloro-*n*-hexadecane for conversion control were conducted using chromatographic-mass spectrometric analysis on an Agilent GC 7820A/MSD 5975 instrument. The structure of cobalt(III) hydroxystearate was confirmed by infrared spectroscopy.

Results. Investigation of a two-component catalytic system St₂Co(OH)–*N*-HPI in the oxidation reaction of 1-chloro-*n*-hexadecane by oxygen in air revealed that both components of the system participate in the formation of hydroperoxides. This accelerates their formation and contributes to high hydroperoxide content in the reaction mass. It was observed that St₂Co(OH) in the two-component catalytic system accelerates the decomposition of hydroperoxides better than St₂Co in another two-component catalytic system previously studied, making it promising for application in the process. The oxides thus obtained can serve as raw materials for the production of multifunctional additives for polyvinyl chloride which could lead to improvements in the quality and properties of this material.

Conclusions. The investigation into the liquid-phase oxidation of 1-chloro-*n*-hexadecane by oxygen in air using the two-component catalytic system St₂Co(OH)–*N*-HPI has shown it to be more efficient compared to the two-component catalytic system St₂Co–*N*-HPI. The optimal concentration of the two-component catalytic system St₂Co(OH)–*N*-HPI in the reaction system for the liquid-phase oxidation of 1-chloro-*n*-hexadecane by oxygen in air has been determined to be 9 mol % of the raw material loading, with a molar ratio of components of 1 : 6. Such a catalytic system enables an acid number in the oxide of 42 mg KOH/g to be attained after 10 h of oxidation.

Keywords

1-chloro-*n*-hexadecane, liquid-phase catalytic oxidation, two-component catalytic system, cobalt hydroxystearate, *N*-hydroxyphthalimide, hydroperoxide, conversion, acid number, carboxylic acids

Submitted: 03.05.2024

Revised: 05.08.2024

Accepted: 17.10.2024

For citation

Sapunov V.N., Zotov Yu.L., Nguyen Th.T., Popov Yu.V., Shishkin E.V. Highly efficient catalytic system for liquid-phase oxidation of 1-chloro-*n*-hexadecane with atmospheric oxygen. *Tonk. Khim. Tekhnol. = Fine Chem. Technol.* 2024;19(6):497–507. <https://doi.org/10.32362/2410-6593-2024-19-6-497-507>

ВВЕДЕНИЕ

Ранее нами было показано, что при жидкофазном каталитическом низкотемпературном окислении хлорпарафинов и длинноцепочечных нормальных моногалогеналканов кислородом воздуха образуются оксидаты, содержащие в том числе карбоновые кислоты, которые могут быть использованы в качестве многофункциональных добавок для переработки поливинилхлорида (ПВХ) [1–3]. Такие

многофункциональные добавки, как правило, обладают низкой токсичностью [4], проявляют свойства пластификаторов, стабилизаторов, смазок и придают изделиям на основе ПВХ полезные свойства [5, 6]. Длинноцепочечные нормальные индивидуальные моногалогеналканы также интересны для изучения закономерностей процессов, протекающих при их каталитическом жидкофазном окислении, т.к. в этом случае значительно упрощается реакция и состав реакционной массы по сравнению

с окислением хлорпарафинов [3], которые являются смесями хлоралканов с разной степенью хлорирования.

Данные по окислению индивидуальных длинноцепочечных хлорированных углеводов в жидкой фазе кислородом воздуха в присутствии органических солей кобальта в литературе представлены недостаточно. Таким образом, поиск высокоэффективных каталитических систем для аэробного окисления длинноцепочечных хлорированных алканов является актуальным для теории и практики.

Ранее для жидкофазного окисления 1-хлор-*n*-гексадекана (1-ХГД) кислородом воздуха до карбоновых кислот нами были использованы катализатор стеарат кобальта(II) (St_2Co , $\text{St} = \text{C}_{17}\text{H}_{35}\text{COO}-$) [7] и каталитическая система, состоящая из St_2Co и *N*-гидроксифталимида (*N*-ГФИ) [8].

Целью данного исследования является разработка высокоэффективной каталитической системы для жидкофазного окисления длинноцепочечных монохлорированных алканов кислородом воздуха в смесь высококипящих хлорсодержащих карбоновых кислот, которые могут служить сырьем для получения многофункциональных добавок для ПВХ. Разрабатываемая каталитическая система должна проводить окисление с высокой конверсией, высокой скоростью и позволять получать продукты с высокими значениями кислотного числа. Для этой цели на примере окисления 1-ХГД нами была разработана новая каталитическая система $\text{St}_2\text{Co}(\text{OH})$ и *N*-ГФИ [9], позволяющая при окислении кислородом воздуха получать реакционную массу (оксидат), состоящую в основном из карбоновых кислот, эфиров и спиртов с максимальным содержанием высококипящих хлорсодержащих карбоновых кислот.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

В работе использовали 1-ХГД (*Alfa Aesar*, CAS 4860-03-1, США). В качестве катализаторов применялся *N*-ГФИ (*Acros Organics*, CAS 524-38-9, США), стеарат кобальта(II) (*Alfa Aesar*, CAS 1002-88-6, США) и гидроксистеарат кобальта(III), приготовленный по методике [10], которая позволяет получить гидроксистеарат кобальта(III) с выходом 87–88%.

Инфракрасный спектр гидроксистеарата кобальта(III): $\nu = 3360\text{--}3320\text{ см}^{-1}$, (с), валентные колебания OH-группы; 2970 см^{-1} , (с), валентные колебания CH_3- ; $2850\text{--}2815$ и $2940\text{--}2915\text{ см}^{-1}$, валентные колебания CH_2 -групп; 1480 см^{-1} , (с), деформационные колебания $-\text{CH}_2-$; 720 см^{-1} , (с), маятниковые

колебания $-(\text{CH}_2)_n-$; 1710 см^{-1} , (м), валентные колебания карбонильной группы $\nu(\text{C=O})$; 1580 см^{-1} , (с), валентные колебания COO^- в солях карбоновых кислот; 1410 см^{-1} , (с), деформационные колебания $-\text{CH}_2-\text{CO}$; 580 см^{-1} (с), валентные колебания связей Co-O . В спектре полученной соли отсутствуют полосы поглощения в области $1630\text{--}1600\text{ см}^{-1}$, характерные для координационной или кристаллизационной H_2O .

Окисление 1-ХГД проводили в стеклянном реакторе колонного типа объемом 150 мл, с соотношением длины к диаметру 10 : 1, при удельном расходе воздуха 65 л/(мин · кг субстрата) и более [11]. Первоначальное заполнение объема реактора реакционной смесью составляло 46% (69.36 мл). Содержание каталитической системы варьировалось от 6 до 12 мол. % в исходном сырье при мольном соотношении компонентов в каталитической системе 1 : 6. Результаты исследований показали, что при повторном использовании каталитической системы $\text{St}_2\text{Co-N-ГФИ}$ кислотное число снижается с 26.8 до 10 мгКОН/г, а конверсия с 21.2 до 8%, а при повторном использовании каталитической системы $\text{St}_2\text{Co}(\text{OH})\text{-N-ГФИ}$ кислотное число снижается с 41 до 15 мгКОН/г, а конверсия с 31 до 14% через 10 ч окисления. В связи с этим, во всех опытах использовалась свежая каталитическая система.

Расход воздуха от компрессора контролировали газовым счетчиком. Распределение воздуха в реакционной массе осуществляется барботером с перегородкой из пористого стекла (пористость 160 мкм). Перед подачей воздуха в реактор его подогревали до температуры реакции 105°C . Как нами показано ранее [11], в условиях эксперимента, начиная с расхода воздуха 65 л/(мин · кг субстрата) и более, работа колонного аппарата из барботажного режима переходит в пенный режим, который имеет наивысшую удельную поверхность контакта, что позволяет проводить процесс без диффузионного торможения в кинетической области.

Схема лабораторной установки приведена на рис. 1.

Реакторная установка позволяет собирать легкие продукты окисления, уносимые воздухом из реакционного объема. Отходящий воздух барботирует через дистиллированную воду для поглощения кислых продуктов реакции. Для избежания проскока и поддержания низкой концентрации поглощенных продуктов в абсорберах каждые 30 мин производили замену абсорбента на новую порцию. Для оксидата в реакторе и для водного раствора в абсорберах определяли кислотное число; погрешность при определении кислотного числа

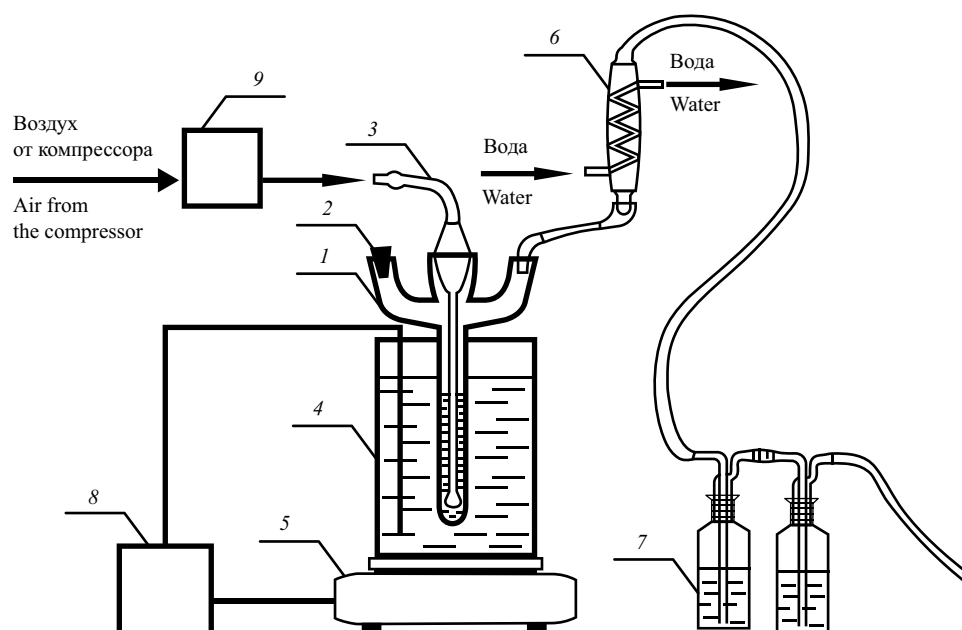


Рис. 1. Установка для жидкофазного окисления 1-ХГД:

(1) реактор колонного типа, соотношение длины к диаметру 10 : 1; (2) штуцер для отбора проб; (3) барботер; (4) глицериновая баня (соотношение объемов баня/реактор = 100 : 1); (5) нагревательный элемент; (6) холодильник-конденсатор, (7) абсорберы, (8) электронный блок термостатирования реактора, (9) подогрев воздуха

Fig. 1. Setup for liquid-phase oxidation of hexadecane and 1-chlorohexadecane

(1) bubbling reactor, column type, length to diameter ratio 10 : 1; (2) fitting for sampling; (3) bubbler; (4) glycerol bath; (5) heating element; (6) refrigerator-condenser, (7) absorber, (8) electronic reactor temperature control unit, and (9) air heating

высших карбоновых кислот по ГОСТ 22386-77¹ составляет 1%.

Идентификацию, состав и содержание исходного 1-ХГД для контроля конверсии проводили с использованием хромато-масс-спектрометрического анализа на приборе Agilent GC 7820A/MSD 5975 (Agilent Technologies, США) с кварцевой капиллярной колонкой 5-MS длиной 30 м, диаметром 0.25 мм, газ-носитель гелий 1.0 мл/мин; инжектор с делителем потока 1 : 5; температура инжектора 250°C; при программировании температуры капиллярной колонки: начальная температура 80°C, конечная температура 280°C, время изотермы 10 мин; скорость подъема температуры 10°C/мин; общее время анализа 30 мин. Детектор — масс-спектрометр типа квадруполь с ионизацией электронным ударом с энергией электронов 70 эВ в режиме сканирования полного масс-спектра. Температура квадруполя 150°C, источника — 230°C.

Установлено, что в процессе окисления хлор не отщеплялся ни от исходного хлоралкана, ни от продуктов реакции, т.е. в оксидате присутствуют хлоркислоты [7]. Абсорбированные в ловушках

кислоты являлись только производными низкомолекулярных алканов.

Содержание гидропероксидов (мас. %) в реакционной массе при окислении определяли по методике [12], точность анализа составляет 5% относительной ошибки определения [13].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Ранее нами в процессе изучения аэробного окисления 1-ХГД до карбоновых кислот была разработана двухкомпонентная каталитическая система, состоящая из стеарата кобальта (St_2Co) и *N*-ГФИ [8]. Найдено оптимальное мольное соотношение компонентов, которое составляет 1 : 6. Наилучшие результаты по кислотному числу в оксидате (до 25 мг·КОН/г [8]) были получены при содержании этой каталитической системы 6 мол. % в исходном сырье, температуре 105°C, расходе воздуха 65 л/(мин · кг субстрата) за 5 ч окисления [8, 11].

Проведение процесса окисления 1-ХГД в тех же условиях, но с использованием новой

¹ ГОСТ 22386-77. Государственный стандарт Союза ССР. Кислоты и спирты жирные синтетические. Метод определения кислотного числа. М.: Государственный комитет стандартов совета министров СССР; 1978. 10 с. [GOST 22386-77. State Standard of the USSR. Synthetic fatty acids and alcohols. Method for determining acid number. Moscow: State Committee of Standards of the Council of Ministers of the USSR, 1978. 10 p.]

Таблица 1. Варианты двухкомпонентной каталитической системы $\text{St}_2\text{Co}(\text{OH})$ –*N*-ГФИ для окисления 1-ХГД кислородом воздуха

Table 1. Variants of the two-component catalytic system $\text{St}_2\text{Co}(\text{OH})$ – *N*-hydroxyphthalimide (*N*-HPI) for the oxidation of 1-chlorohexadecane with air

Характеристика Characteristics	Опыты Experiments			
	1	2	3	4
1-ХГД, г 1-CHD, g	60			
Мольное соотношение $\text{St}_2\text{Co}(\text{OH})$ / <i>N</i> -ГФИ в каталитической системе Molar ratio of $\text{St}_2\text{Co}(\text{OH})$ / <i>N</i> -HPI in the catalytic system	1 : 6			
Массовое содержание каталитической системы в сырье, мас. % Mass content of the catalytic system in the feedstock, wt %	5.3	6.7	7.9	10.6
Мольное содержание каталитической системы в сырье, мол. % Molar content of the catalytic system in the feedstock, mol %	6	7.5	9	12
Мольное содержание катализатора гидроксистеарата кобальта $\text{St}_2\text{Co}(\text{OH})$, мол. % в каталитической системе Molar content of the cobalt hydroxystearate catalyst $\text{St}_2\text{Co}(\text{OH})$, mol % in the catalytic system	0.86	1.07	1.29	1.71
Мольное содержание катализатора <i>N</i> -ГФИ, мол. % в каталитической системе Molar content of the <i>N</i> -HPI catalyst, mol % in the catalytic system	5.14	6.43	7.71	10.29

каталитической системы, состоящей из гидроксистеарата кобальта $\text{St}_2\text{Co}(\text{OH})$ и *N*-ГФИ, взятых, как и ранее, в мольном соотношении 1 : 6, показало лучшие результаты. Данные по вариантам каталитической системы приведены в табл. 1, а результаты опытов на рис. 2. Для сравнения на этом рисунке приведены кинетические кривые окисления 1-ХГД в присутствии каталитической системы St_2Co –*N*-ГФИ, полученные в работе [8].

Изменение конверсии 1-ХГД от времени при его окислении кислородом воздуха при различном мольном содержании каталитических систем в сырье приведено на рис. 2.

Из сравнения кинетических кривых, представленных на рис. 2, видно значительное преимущество каталитической системы $\text{St}_2\text{Co}(\text{OH})$ –*N*-ГФИ перед каталитической системой St_2Co –*N*-ГФИ. Увеличение содержания каталитической системы $\text{St}_2\text{Co}(\text{OH})$ –*N*-ГФИ с 3 до 9 мол. % приводит к возрастанию скорости жидкофазного окисления 1-ХГД и повышению его конверсии за 10 ч проведения процесса с 29.2% до 37%. Повышение содержания новой каталитической системы свыше 9 мол. % от загрузки сырья не приводит к дальнейшему увеличению скорости окисления 1-ХГД.

Известно, что окисление углеводов кислородом воздуха в карбоновые кислоты является многостадийным процессом. Результатом первой стадии окисления является образование

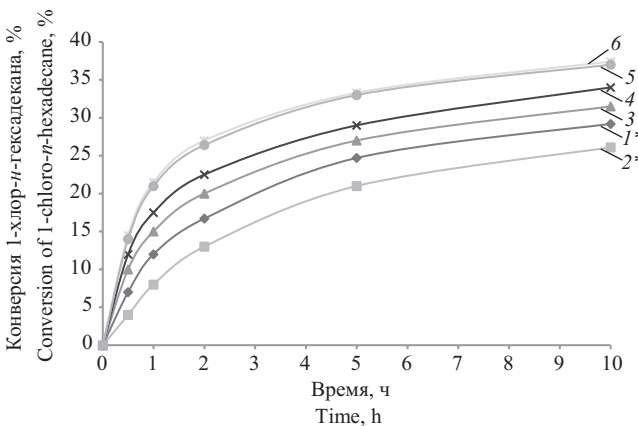


Рис. 2. Зависимость конверсии 1-ХГД от времени при его окислении кислородом воздуха в присутствии двухкомпонентных каталитических систем (кривые 1* и 2* для каталитической системы St_2Co –*N*-ГФИ и кривые 3–6 для каталитической системы $\text{St}_2\text{Co}(\text{OH})$ –*N*-ГФИ с различным мольным содержанием их в сырье. (1*) 6; (2*) 9; (3) 6; (4) 7.5; (5) 9; (6) 12 мол. % от загрузки сырья

Fig. 2. Dependence of the conversion of 1-chlorohexadecane on time during its oxidation with atmospheric oxygen in the presence of two-component catalytic systems (curves 1* and 2* for the St_2Co –*N*-HPI catalytic system and curves 3–6 for the $\text{St}_2\text{Co}(\text{OH})$ –*N*-HPI catalytic system) with their different molar content in raw materials. (1*) 6; (2*) 9; (3) 6; (4) 7.5; (5) 9; (6) 12 mol % of raw material loading

гидропероксидов [14]. Скорость их образования и расходования в промежуточные продукты (спирты, кетоны, альдегиды и т.д.) существенно зависит от применяемых каталитических систем.

На рис. 3 представлены зависимости конверсии 1-ХГД и содержания гидропероксидов в реакционной массе от времени при жидкофазном окислении 1-ХГД в присутствии каталитических систем при оптимальном их содержании.

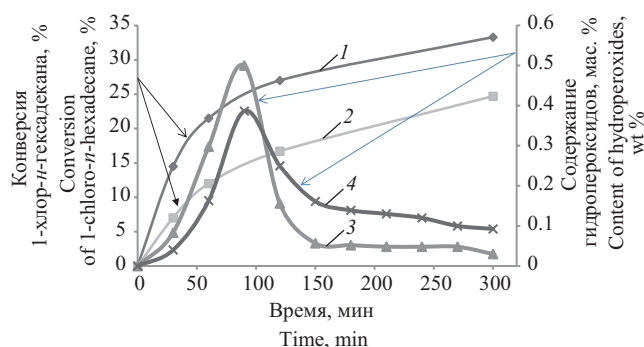


Рис. 3. Зависимость конверсии 1-ХГД (кривые 1, 2) и содержания гидропероксидов (кривые 3, 4) от времени при окислении 1-ХГД в присутствии найденных оптимальных содержаний каталитических систем. Кривые 1, 3 — 9 мол. % от загрузки сырья двухкомпонентной каталитической системы $\text{St}_2\text{Co}(\text{OH})$ –*N*-ГФИ в мольном соотношении 1 : 6; кривые 2, 4 — 6 мол. % от загрузки сырья двухкомпонентной каталитической системы St_2Co –*N*-ГФИ в мольном соотношении 1 : 6. Расход воздуха 65 л/(мин·кг субстрата), температура 105°C

Fig. 3. Dependence of the conversion of 1-chloro-*n*-hexadecane (curves 1 and 2) and the content of hydroperoxides (curves 3 and 4) on time during the oxidation of 1-chloro-*n*-hexadecane in the presence of the found optimal content of catalytic systems. Curves 1, 3 — 9 mol % of the feedstock load of a two-component catalytic system ($\text{St}_2\text{Co}(\text{OH})$ –*N*-HPI in a molar ratio of 1 : 6); 2, 4 — 6 mol % of the feedstock load of a two-component catalytic system (St_2Co –*N*-HPI in a molar ratio of 1 : 6). Air consumption 65 L/(min·kg of substrate), temperature 105°C

Анализ рис. 3 показывает, что при использовании двухкомпонентной каталитической системы $\text{St}_2\text{Co}(\text{OH})$ –*N*-ГФИ (кривая 3) скорость накопления и расходования гидропероксида существенно больше, чем для использования каталитической системы St_2Co –*N*-ГФИ (кривая 4).

Из рис. 3 также следует, что при использовании двухкомпонентной каталитической системы $\text{St}_2\text{Co}(\text{OH})$ –*N*-ГФИ средняя скорость расходования 1-ХГД больше (кривая 1), чем в присутствии каталитической системы St_2Co –*N*-ГФИ (кривая 2). Из сравнения кривых 1 и 2 с кривыми 3 и 4, приведенных на этом же графике, видно, что с увеличением конверсии 1-ХГД до 25% (кривая 1) содержание гидропероксидов возрастает до 0.5% (кривая 3),

в то время как для каталитической системы St_2Co –*N*-ГФИ при конверсии 1-ХГД 15% (кривая 2) содержание гидропероксидов составляет только 0.4% (кривая 4).

При использовании двухкомпонентной каталитической системы $\text{St}_2\text{Co}(\text{OH})$ –*N*-ГФИ быстрое накопление гидропероксидов связано с тем, что на стадии инициирования цепи принимают участие как *N*-ГФИ, так и $\text{St}_2\text{Co}(\text{OH})$. Оба компонента способствуют образованию и росту концентрации фталимид *N*-окисильного радикала PINO^* , за счет чего происходит ускорение образования гидропероксидов и увеличивается их содержание в реакционной массе.

Наличие в реакционной системе *N*-ГФИ также оказывает существенное влияние на селективность образования гидропероксидов [15]. Пероксидные радикалы (ROO^*) быстро реагируют с исходной молекулой *N*-ГФИ, образуя гидропероксид и *N*-окисильный радикал PINO^* .

Таким образом, понижение концентрации пероксидных радикалов (ROO^*) уменьшает скорость квадратичного обрыва цепи, что значительно повышает селективность образования гидроперексидов и, соответственно, уменьшает скорость образования побочных продуктов [15].

Установлено, что в присутствии каталитической системы $\text{St}_2\text{Co}(\text{OH})$ –*N*-ГФИ происходит более быстрое разложение гидропероксидов по сравнению с каталитической системой St_2Co –*N*-ГФИ (рис. 3). Увеличение скорости разложения гидропероксидов под действием каталитической системы $\text{St}_2\text{Co}(\text{OH})$ –*N*-ГФИ, по-видимому, связано с тем, что $\text{St}_2\text{Co}(\text{OH})$ может участвовать в процессе разложения гидропероксидов путем образования водородных связей с двумя молекулами гидропероксидов: одна молекула гидропероксида образует водородную связь с карбонильным кислородом, а вторая образует водородную связь с –ОН группой $\text{St}_2\text{Co}(\text{OH})$ (схема 1) [16].

Образующийся при этом радикал CoSt_2O^* быстро превращается в $\text{CoSt}_2(\text{OH})$, взаимодействуя с молекулой сырья (схема 2).

Известно, что в процессе разложения гидропероксидов образуется смесь кислородсодержащих продуктов (кетоны, альдегиды и т.д.), которые после окисления превращаются в карбоновые кислоты [14]. На рис. 4 приведены зависимости кислотного числа в оксидате от времени.

Из рис. 4 следует, что использование каталитической системы $\text{St}_2\text{Co}(\text{OH})$ –*N*-ГФИ позволяет получать более высокое содержание карбоновых кислот с большей скоростью, чем в присутствии каталитической системы St_2Co –*N*-ГФИ.

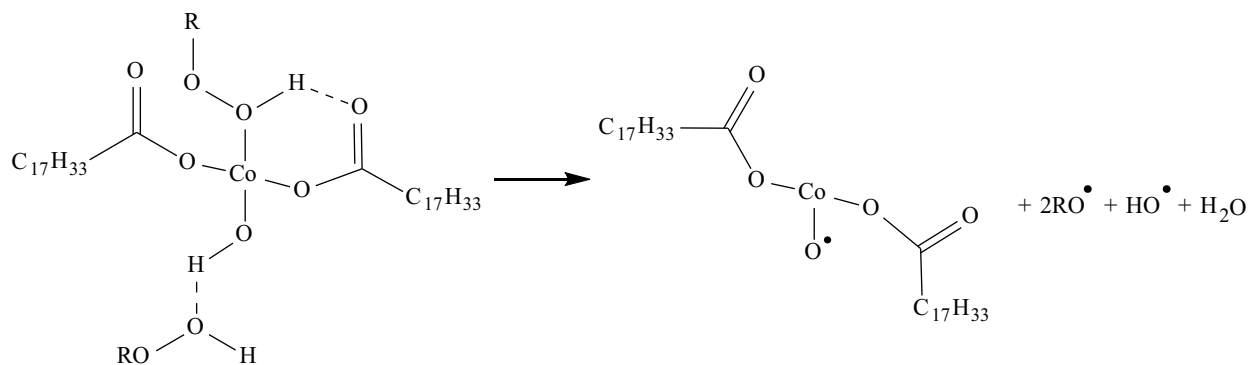


Схема 1. Разложение гидропероксидов с участием $\text{CoSt}_2(\text{OH})$

Scheme 1. Decomposition of hydroperoxides involving $\text{CoSt}_2(\text{OH})$

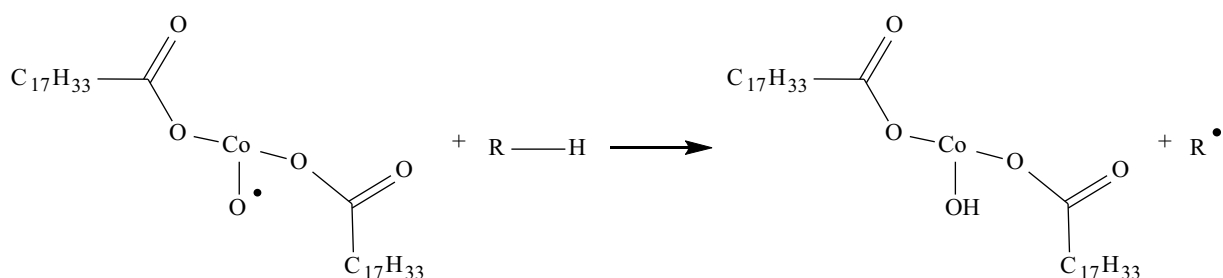


Схема 2. Регенерация $\text{CoSt}_2(\text{OH})$

Scheme 2. Regeneration of $\text{CoSt}_2(\text{OH})$

Ishii [17] указывает, что, например, при окислении циклогексана с использованием катализатора $\text{Co}(\text{III})$ вместо $\text{Co}(\text{II})$ при близких значениях конверсии селективность продуктов (кетонов и кислот) всегда выше. Этот факт можно объяснить способностью $\text{St}_2\text{Co}^{+3}(\text{OH})$, входящего в каталитическую систему $\text{St}_2\text{Co}^{+3}(\text{OH})$ –*N*-ГФИ, ускорять окисление промежуточных продуктов, например, кетонов в кислоты по схеме 3.

Далее, образовавшиеся альдегиды в присутствии $\text{St}_2\text{Co}(\text{OH})$ при окислении дают кислоты по схеме 4.

Экспериментально показано, что в оксидате присутствуют хлорированные и нехлорированные карбоновые кислоты (табл. 2) в соответствии с приведенными схемами превращений.

Таким образом, присутствие $\text{St}_2\text{Co}(\text{OH})$ в каталитической системе $\text{St}_2\text{Co}(\text{OH})$ –*N*-ГФИ способствует ускорению образования и расходования гидропероксидов в промежуточные продукты (кетоны, альдегиды и т.д.) и их вторичному окислению в карбоновые кислоты. Как фактор ускорения процесса окисления, мы также рассматриваем 1-ХГД, как растворитель. Как известно, полярный 1-ХГД улучшает растворимость *N*-ГФИ [18] и ухудшает условия мицеллообразования из солей кобальта, что увеличивает активность катализатора [14].

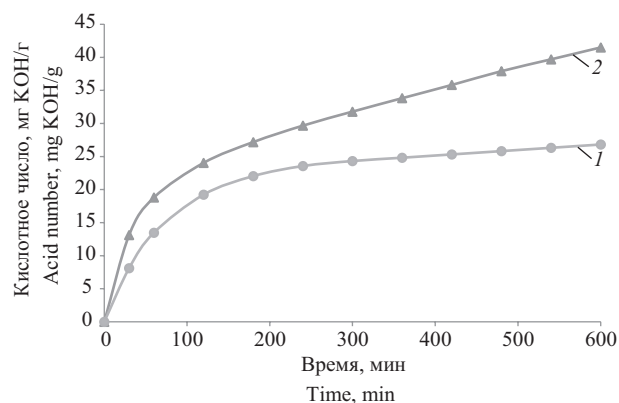


Рис. 4. Зависимость кислотного числа в оксидате от времени при окислении 1-ХГД в присутствии найденных оптимальных содержаний каталитических систем. (1) 6 мол. % от загрузки сырья двухкомпонентной каталитической системы (St_2Co –*N*-ГФИ в мольном соотношении 1 : 6); (2) 9 мол. % от загрузки сырья двухкомпонентной каталитической системы ($\text{St}_2\text{Co}(\text{OH})$ –*N*-ГФИ в мольном соотношении 1 : 6). Расход воздуха 65 л/(мин·кг субстрата), температура 105°C

Fig. 4. Dependence of the acid number in the oxidate on time during the oxidation of 1-chlorohexadecane in the presence of catalytic systems: (1) 6 mol % of the feedstock load of a two-component catalytic system (St_2Co –*N*-HPI in a molar ratio of 1 : 6); (2) 9 mol % of the feedstock load of a two-component catalytic system ($\text{St}_2\text{Co}(\text{OH})$ –*N*-HPI in a molar ratio of 1 : 6). Air consumption 65 L/(min kg of substrate), temperature 105°C

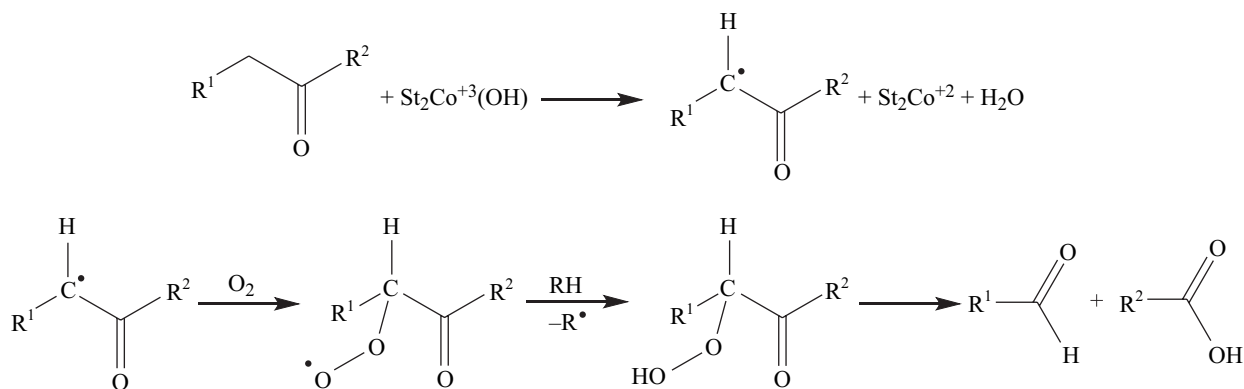


Схема 3. Окисление промежуточных продуктов (кетонов) в кислоты с участием $\text{St}_2\text{Co}(\text{OH})$

Scheme 3. Oxidation of intermediate products (ketones) to acids involving $\text{St}_2\text{Co}(\text{OH})$

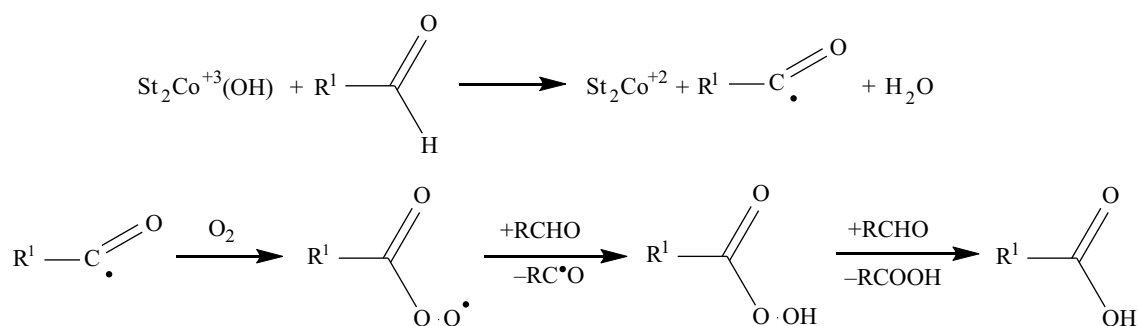


Схема 4. Окисление промежуточных продуктов (альдегидов) в кислоты с участием $\text{St}_2\text{Co}(\text{OH})$

Scheme 4. Oxidation of intermediate products (aldehydes) to acids involving $\text{St}_2\text{Co}(\text{OH})$

Таблица 2. Состав кислот, выделенных из оксидата, через 5 ч окисления воздухом 1-ХГД в присутствии каталитической системы $\text{St}_2\text{Co}(\text{OH})$ –*N*-ГФИ

Table 2. Composition of acids isolated from the oxidate after 5 h of 1-chloro-*n*-hexadecane oxidation with air in the presence of the catalytic system $\text{St}_2\text{Co}(\text{OH})$ –*N*-HPI

Кислоты Acids	Молекулярная масса, <i>M</i> , г/моль Molecular weight, <i>M</i> , g/mol	Содержание, % Content, %
$\text{CH}_3\text{---}(\text{CH}_2)_{13}\text{---COOH}$	242	5.56
$\text{CH}_3\text{---}(\text{CH}_2)_{12}\text{---COOH}$	228	1.79
$\text{CH}_3\text{---}(\text{CH}_2)_{11}\text{---COOH}$	214	1.49
$\text{CH}_3\text{---}(\text{CH}_2)_{10}\text{---COOH}$	200	7.44
$\text{CH}_3\text{---}(\text{CH}_2)_9\text{---COOH}$	186	11.71
$\text{CH}_3\text{---}(\text{CH}_2)_8\text{---COOH}$	172	14.41
$\text{CH}_3\text{---}(\text{CH}_2)_7\text{---COOH}$	158	13.93
$\text{CH}_3\text{---}(\text{CH}_2)_6\text{---COOH}$	144	10.38
$\text{Cl---}(\text{CH}_2)_9\text{---COOH}$	206.5	10.89
$\text{Cl---}(\text{CH}_2)_{10}\text{---COOH}$	220.5	8.53
$\text{Cl---}(\text{CH}_2)_{11}\text{---COOH}$	234.5	8.04
$\text{Cl---}(\text{CH}_2)_{12}\text{---COOH}$	248.5	5.84

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Установлено, что для жидкофазного окисления 1-ХГД кислородом воздуха двухкомпонентная каталитическая система $\text{St}_2\text{Co}(\text{OH})$ –*N*-ГФИ является более эффективной, чем двухкомпонентная каталитическая система St_2Co –*N*-ГФИ.

Найдено, что для жидкофазного окисления 1-ХГД кислородом воздуха оптимальное содержание двухкомпонентной каталитической системы $\text{St}_2\text{Co}(\text{OH})$ –*N*-ГФИ в реакционной системе составляет 9 мол. % от загрузки сырья при мольном соотношении компонентов 1 : 6. Такая каталитическая система позволяет получать кислотное число в оксидате 42 мгКОН/г через 10 ч окисления.

Благодарности

Работа выполнена с использованием оборудования Центра коллективного пользования «Физико-химические методы анализа» Волгоградского государственного технического университета.

Acknowledgments

The work was performed using the equipment of the Center for Collective Use “Physicochemical methods of Analysis” at the Volgograd State Technical University.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Зотов Ю.Л., Красильникова К.Ф., Попов Ю.В., Бутакова Н.А., Васичкина Е.В., Борщева В.Н. *Способ получения высших жирных хлорированных кислот*: пат. RU 2526056 РФ. Заявка № 2013121870/04; заявл. 15.05.2013; опубл. 20.08.2014. Бюл. № 23.
2. Зотов Ю.Л., Красильникова К.Ф., Попов Ю.В., Бутакова Н.А., Ерина Е.В., Васичкина Е.В. *Полимерная композиция для кабельного пластиката*: пат. RU 2520097 РФ. Заявка № 20121581129/04; заявл. 28.12.2012; опубл. 20.06.2014. Бюл. № 17.
3. Зотов Ю.Л., Бутакова Н.А., Попов Ю.В. *Окисление промышленных хлорпарафинов кислородом воздуха*: монография. Волгоград: Изд. ВолГТУ; 2014. 123 с.
4. Зотов Ю.Л., Козловцев В.А., Ерина Е.В., Куляева В.А., Тростянская М.Б., Шаврина О.Ю. Многофункциональная композиция «СИНСТАД» для полимеров. XXIV. Использование композиции «СИНСТАД» в качестве стабилизатора в полимерных композициях на основе ПВХ и «Повидена». *Пластические массы*. 2012;6:55–56.
5. Но Б.И., Зотов Ю.Л., Гора А.В. Многофункциональная композиция «СИНСТАД» для полимеров. XIV. Изучение процесса окисления хлорпарафина ХП-30. *Пластические массы*. 2003;6:34–35.

Вклад авторов

В.Н. Сапунов — разработка концепции исследования, обсуждение и анализ результатов.

Ю.Л. Зотов — разработка концепции исследования, постановка эксперимента, обсуждение и анализ результатов, написание текста статьи.

Нгуен Тхань Тунг — разработка концепции исследования, планирование и выполнение экспериментальных исследований, обработка полученных данных, подготовка полученных данных к публикации.

Ю.В. Попов — консультация при проведении отдельных этапов исследования, научное редактирование работы.

Е.В. Шишкин — консультация при проведении отдельных этапов исследования, научное редактирование работы.

Authors' contributions

V.N. Sapunov — design of the research concept, discussion and analysis of the results.

Yu.L. Zotov — design of the research concept, development of the experiment, discussion and analysis of the results, writing the text of the article.

Nguyen Thanh Tung — design of the research concept, planning and conducting experimental studies, processing the data obtained, preparation of the data obtained for publication.

Yu.V. Popov — consultation on conducting individual stages of the study, scientific editing.

E.V. Shishkin — consultation on conducting individual stages of the study, scientific editing.

*Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.
The authors declare no conflicts of interest.*

REFERENCES

1. Zotov Yu.L., Krasil'nikova K.F., Popov Yu.V., Butakova N.A., Vasichkina E.V., Borshcheva V.N. *Method of Obtaining Higher Fatty Chlorinated Acids*: RF Pat. RU 2526056. Publ. 20.08.2014 (in Russ).
2. Zotov Yu.L., Krasil'nikova K.F., Popov Yu.V., Butakova N.A., Erina E.V., Vasichkina E.V. *Polymer Composition for Cable Plastic*. RF Pat. RU 2520097. Publ. 20.06.2014 (in Russ).
3. Zotov Yu.L., Butakova N.A., Popov Yu.V. *Okislenie promyshlennykh khlorparafinov kislorodom vozdukha (Oxidation of Industrial Chlorinated Paraffins with Air Oxygen)*. Monograph. Volgograd: VolgGTU; 2014. 123 p. (in Russ).
4. Zotov Yu.L., Kozlovtssev V.A., Erina E.V., et al. Multifunctional composition SINISTAD for polymers. XXIV. The use of the SINISTAD composition as a stabilizer in polymer compositions based on PVC and Poviden. *Plasticheskie Massy*. 2012;6: 55–56 (in Russ).
5. No B.I., Zotov Yu.L., Gora A.V. Multifunctional composition SINISTAD for polymers. XIV. Study of the oxidation process of chlorinated paraffin HP-30. *Plasticheskie Massy*. 2003;6:34–35 (in Russ).
6. Zotov Yu.L., Zapravdina D.M., Zotova N.Yu., Tsysar' D.S. Multifunctional composition SINISTAD for polymers. In: *The 5th International Conference-School on Chemical Technology: Collection of Abstracts of Reports of the Satellite Conference of the 20th Mendeleev Congress on General Applied Chemistry*. V. 1. Volgograd; 2016. P. 414–415 (in Russ).

6. Зотов Ю.Л., Заправдина Д.М., Зотова Н.Ю., Цысарь Д.С. Многофункциональная композиция «СИНСТАД» для полимеров. В сб.: *V Международная конференция-школа по химической технологии: сборник тезисов докладов сателлитной конференции XX Менделеевского съезда по общей прикладной химии*. Т. 1. Волгоград; 2016. С. 414–415.
7. Зотов Ю.Л., Бутакова Н.А., Борщева В.Н., Панов А.О. Окисление 1-хлоргексадекана кислородом воздуха в присутствии стеарата кобальта. *Известия ВолгГТУ. Серия «Химия и технология элементоорганических мономеров и полимерных материалов»*. 2014;7(134):66–70.
8. Зотов Ю.Л., Шишкин Е.В., Нгуен Т.Т., Шипаева Т.А. Каталитическая система для окисления 1-хлоргексадекана кислородом воздуха. *Химическая промышленность сегодня*. 2023;2:23–30.
9. Зотов Ю.Л., Лашко Д.А., Шишкин Е.В., Нгуен Т.Т. *Способ получения высших жирных хлорированных кислот*: пат. RU 2768727 РФ. Заявка № 2021110571; заявл. 15.04.2021; опубл. 24.03.2022.
10. Зотов Ю.Л., Красильникова К.Ф., Попов Ю.В., Панов А.О., Бурцев А.А., Коннова А.А. *Способ получения высших жирных хлорированных кислот*: пат. RU № 2586071 РФ. Заявка № 2015121176/04; заявл. 03.06.2015; опубл. 10.06.2016. Бюл. № 16.
11. Зотов Ю.Л., Шишкин Е.В., Нгуен Т.Т. Исследование влияния расхода воздуха на процесс каталитического окисления монохлорированных длинноцепочечных углеводородов. *Известия ВолгГТУ. Серия «Химия и технология элементоорганических мономеров и полимерных материалов»*. 2022;5(264):25–32.
12. Одабашян Г.В., Швец В.Ф. *Лабораторный практикум по химии и технологии основного органического и нефтехимического синтеза*. М.: Химия; 1992. 240 с.
13. Ващенко И.С., Вержичинская С.В., Гречишкина О.С., Караджев М.А., Петина Е.С. Анализ органических перекисных соединений методом потенциометрического титрования. *Успехи в химии и химической технологии*. 2014;28(10):10–13.
14. Эмануэль Н.М., Денисов Е.Т., Майзус З.К. *Цепные реакции окисления углеводородов в жидкой фазе*. М.: Наука; 1965. 375 с.
15. Сапунов В.Н., Кошель Г.Н., Румянцева Ю.Б., Курганова Е.А., Кукушкина Н.Д. Роль *N*-гидроксифталимида в механизме реакции жидкофазного окисления *n*-цимола. *Нефтехимия*. 2013;53(3):193–198. <https://doi.org/10.7868/S0028242113030106>
16. Перкель А.Л., Воронина С.Г., Бунеева Е.И., Непомнящих Ю.В., Носачёва И.М. Пероксидные предшественники деструкции углеродной цепи в процессах жидкофазного окисления насыщенных соединений на стадиях, следующих за образованием спирта и кетона. *Вестник Кузбасского государственного технического университета*. 2003;5:92–103.
17. Ishii Y. A novel catalysis of *N*-hydroxyphthalimide (NHPI) combined with Co(acac)_{*n*} (*n* = 2 or 3) in the oxidation of organic substrates with molecular oxygen. *J. Mol. Catal. A: Chem.* 1997;117(1–3):123–137. [https://doi.org/10.1016/S1381-1169\(96\)00265-8](https://doi.org/10.1016/S1381-1169(96)00265-8)
18. Dobras G., Orlńska B. Aerobic oxidation of alkylaromatic hydrocarbons to hydroperoxides catalysed by *N*-hydroxyimides in ionic liquids as solvents. *Appl. Catal. A: Gen.* 2018;561: 59–67. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2018.05.012>
7. Zotov Yu.L., Butakova N.A., Borshcheva V.N., Panov A.O. Oxidation of 1-chlorohexadecane with atmospheric oxygen in the presence of cobalt. *Izvestiya VolgGTU = Izvestia VSTU. Series Chemistry and Technology of Hetero-Organic Monomers and Polymer Materials*. 2014;7(134):66–70 (in Russ.).
8. Zotov Yu.L., Shishkin E.V., Nguen T.T., Shipaeva T.A. Catalytic system for the oxidation of 1-chlorohexadecane with atmospheric oxygen. *Khimicheskaya promyshlennost' segodnya = Chemical Industry Developments*. 2023;2:23–30 (in Russ.).
9. Zotov Yu.L., Lashko D.A., Shishkin E.V., Nguen T.T. *Method of Producing Higher Fatty Chlorinated Acids*: RF Pat. RU 2768727. Publ. 24.03.2022 (in Russ.).
10. Zotov Yu.L., Krasilnikova K.F., Popov Yu.V., Panov A.O., Burtsev A.A., Konnova A.A. *Method of Producing Higher Fatty Chlorinated Acids*: RF Pat. RU 2586071. Publ. 10.06.2016 (in Russ.).
11. Zotov Yu.L., Shishkin E.V., Nguen T.T. Study of the influence of air consumption on the process of catalytic oxidation of monochlorinated long-chain hydrocarbons. *Izvestiya VolgGTU = Izvestia VSTU. Series Chemistry and Technology of Hetero-Organic Monomers and Polymer Materials*. 2022;5(264):25–32 (in Russ.).
12. Odabashyan G.V., Shvets V.F. *Laboratory praktikum po khimii i tekhnologii osnovnogo organicheskogo i neftekhimicheskogo sinteza (Laboratory Workshop on Chemistry and Technology of Basic Organic and Petrochemical Synthesis)*. Moscow: Khimiya; 1992. 240 p. (in Russ.).
13. Vashchenkov I.S., Verzhichinskaya S.V., Grechishkina O.S., Karadzhiev M.A., Petina E.S. Analysis of organic peroxides by potentiometric titration. *Uspekhi v Khimii i Khimicheskoi Tekhnologii*. 2014;28(10):10–13 (in Russ.).
14. Emanuel N.M., Denisov E.T., Maizus Z.K. *Tsepnye reaktsii okisleniya uglevodorodov v zhidkoi faze (Chain Reactions of Hydrocarbon Oxidation in the Liquid Phase)*. Moscow: Nauka; 1965. 375 p. (in Russ.).
15. Sapunov V.N., Koshel' G.N., Rumyantseva Y.B., et al. The role of *N*-hydroxyphthalimide in the reaction mechanism of liquid-phase oxidation of *p*-cymene. *Pet. Chem.* 2013;53(3): 171–176. <https://doi.org/10.1134/S0965544113030092> [Original Russian Text: Sapunov V.N., Koshel' G.N., Rumyantseva Yu.B., Kurganova E.A., Kukushkina N.D. The role of *N*-hydroxyphthalimide in the reaction mechanism of liquid-phase oxidation of *p*-cymene. *Neftekhimiya*. 2013;53(3):193–198 (in Russ.). <https://doi.org/10.7868/S0028242113030106>]
16. Perkel' A.L., Voronina S.G., Buneeva E.I., Nepomnyashchikh Yu.V., Nosacheva I.M. Peroxide precursors for the destruction of the carbon chain in the processes of liquid-phase oxidation of saturated compounds at stages following the formation of alcohol and ketone. *Vestnik Kuzbasskogo gosudarstvennogo tekhnicheskogo universiteta = Bulletin of the Kuzbass State Technical University*. 2003;5: 92–103 (in Russ.).
17. Ishii Y. A novel catalysis of *N*-hydroxyphthalimide (NHPI) combined with Co(acac)_{*n*} (*n* = 2 or 3) in the oxidation of organic substrates with molecular oxygen. *J. Mol. Catal. A: Chem.* 1997;117(1–3):123–137. [https://doi.org/10.1016/S1381-1169\(96\)00265-8](https://doi.org/10.1016/S1381-1169(96)00265-8)
18. Dobras G., Orlńska B. Aerobic oxidation of alkylaromatic hydrocarbons to hydroperoxides catalysed by *N*-hydroxyimides in ionic liquids as solvents. *Appl. Catal. A: Gen.* 2018;561: 59–67. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2018.05.012>

Об авторах

Сапунов Валентин Николаевич, д.х.н., профессор кафедры химической технологии основного органического и нефтехимического синтеза, ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева» (125047, Россия, Москва, Миусская пл., д. 9). E-mail: sapunovvals@gmail.com. Scopus Author ID 7006540459, SPIN-код РИНЦ 9357-5030, <https://orcid.org/0000-0002-1006-5436>

Зотов Юрий Львович, д.х.н., профессор кафедры технологии органического и нефтехимического синтеза, ФГБОУ ВО «Волгоградский государственный технический университет» (400005, Россия, Волгоград, пр-т им. В.И. Ленина, д. 28). E-mail: ylzotov@mail.ru. Scopus Author ID 7003371961, SPIN-код РИНЦ 7543-9740, <http://orcid.org/0000-0001-6301-0570>

Нгуен Тхань Тунг, инженер, кафедра технологии органического и нефтехимического синтеза, ФГБОУ ВО «Волгоградский государственный технический университет» (400005, Россия, Волгоград, пр-т им. В.И. Ленина, д. 28). E-mail: thanhtung92dh@gmail.com. <https://orcid.org/0009-0006-7386-8910>

Шишкин Евгений Вениаминович, д.х.н., профессор кафедры технологии органического и нефтехимического синтеза, ФГБОУ ВО «Волгоградский государственный технический университет» (400005, Россия, Волгоград, пр-т им. В.И. Ленина, д. 28). E-mail: shishkin@vstu.ru. Scopus Author ID 7004314557, SPIN-код РИНЦ 3280-1800, <https://orcid.org/0000-0002-2994-422X>

Попов Юрий Васильевич, д.х.н., профессор кафедры технологии органического и нефтехимического синтеза, ФГБОУ ВО «Волгоградский государственный технический университет» (400005, Россия, Волгоград, пр-т им. В.И. Ленина, д. 28). E-mail: iury.popov@yandex.ru. Scopus Author ID 26028090100, SPIN-код РИНЦ 4582-3342, <http://orcid.org/0000-0001-5659-028X>

About the authors

Valentin N. Sapunov, Dr. Sci. (Chem), Professor, Department of Chemical Technology of Basic Organic and Petrochemical Synthesis, Mendeleev University of Chemical Technology of Russia (9, Miusskaya pl., Moscow, 125047, Russia). sapunovvals@gmail.com. Scopus Author ID 7006540459, RSCI SPIN-code 9357-5030, <https://orcid.org/0000-0002-1006-5436>

Yuriy L. Zotov, Dr. Sci. (Chem.), Professor, Department of Organic and Petrochemical Synthesis Technology, Volgograd State Technical University (28, pr. im. V.I. Lenina, Volgograd, 400005, Russia). E-mail: ylzotov@mail.ru. Scopus Author ID 7003371961, RSCI SPIN-code 7543-9740, <http://orcid.org/0000-0001-6301-0570>

Nguyen Thanh Tung, Engineer, Department of Organic and Petrochemical Synthesis Technology, Volgograd State Technical University (28, pr. im. V.I. Lenina, Volgograd, 400005, Russia). E-mail: thanhtung92dh@gmail.com. <https://orcid.org/0009-0006-7386-8910>

Evgeniy V. Shishkin, Dr. Sci. (Chem.), Professor, Department of Organic and Petrochemical Synthesis Technology, Volgograd State Technical University (28, pr. im. V.I. Lenina, Volgograd, 400005, Russia). E-mail: shishkin@vstu.ru. Scopus Author ID 7004314557, RSCI SPIN-code 3280-1800, <https://orcid.org/0000-0002-2994-422X>

Yuriy V. Popov, Dr. Sci. (Chem.), Professor, Department of Organic and Petrochemical Synthesis Technology, Volgograd State Technical University (28, pr. im. V.I. Lenina, Volgograd, 400005, Russia). E-mail: iury.popov@yandex.ru. Scopus Author ID 26028090100, RSCI SPIN-code 4582-3342, <http://orcid.org/0000-0001-5659-028X>