

ОСОБЕННОСТИ ОКИСЛЕНИЯ ПРЕДЕЛЬНЫХ УГЛЕВОДОРОДОВ (C₁₀-C₁₅) В КОНТАКТЕ С ДИСПЕРСНОЙ МЕДЬЮ, ВЗАИМОСВЯЗЬ ПРОЦЕССА С ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИМИ ПОКАЗАТЕЛЯМИ

Е.В. Воробьева, И.М. Борисов

Елена Валерьевна Воробьева (ORCID 0000-0001-5580-6990)*

Кафедра химии, Гомельский государственный университет им. Ф. Скорины, ул. Советская, 104, Гомель, Республика Беларусь, 246019

E-mail: evorobyova@gsu.by*

Иван Михайлович Борисов (ORCID 0000-0002-6815-4749)

Кафедра физической и органической химии, Уфимский государственный нефтяной технический университет, ул. Космонавтов, 1, Уфа, Российская Федерация, 450064

E-mail: borisovim@yandex.ru

Проведен эксперимент по термоокислению предельных углеводородов (C₁₀-C₁₅), время термовоздействия 16 ч, температура 150 °С; часть проб углеводородов дополнительно содержала дисперсную медь. В течение эксперимента поэтапно осуществлялся структурно-групповой анализ ИК спектров окисляемых углеводородов, производился контроль физико-химических показателей (кислотное число, показатель преломления). В работе рассмотрены данные по содержанию гидропероксидных, спиртовых, карбонильных, карбоксильных групп в предельных углеводородах при термоокислении. В окисляющихся углеводородах при контактировании с медью в течение процесса термовоздействия существенно изменяются количества и соотношения кислородсодержащих продуктов окисления. На основании данных структурно-группового анализа сделаны выводы, что дисперсная медь каталитически ускоряет процесс окисления предельных углеводородов, но при длительном термоокислении катализ процесса окисления сменяется ингибированием. В итоге пробы углеводородов, окисленные в контакте с медью, к окончанию эксперимента содержали меньшее количества кислородсодержащих продуктов. Установлено, что кислотное число проб углеводородов, окисляемых в контакте с медью, резко возрастает на начальном этапе окисления, но остается относительно низким на протяжении дальнейшего процесса окисления. Предложены схемы химических превращений, позволяющие объяснить низкую кислотность смеси углеводородов, окисляющихся в контакте с медью. По данным эксперимента показатель преломления смеси углеводородов, окисляющихся в контакте с медью, достигает относительно высоких значений уже на начальной стадии окисления, в статье указаны причины полученного результата. В заключение высказаны рекомендации по использованию физико-химических показателей «кислотное число» и «показатель преломления» в качестве характеристик степени окисления вязких углеводородных материалов.

Ключевые слова: термоокисление, углеводороды, медь, катализ, ингибирование, ИК-спектроскопия, кислотное число, показатель преломления, степень окисления, смазочные материалы

Для цитирования:

Воробьева Е.В., Борисов И.М. Особенности окисления предельных углеводородов (C₁₀-C₁₅) в контакте с дисперсной медью, взаимосвязь процесса с физико-химическими показателями. *Изв. вузов. Химия и хим. технология*. 2022. Т. 65. Вып. 7. С. 79–87. DOI: 10.6060/ivkkt.20226507.6577.

For citation:

Vorobyova E. V., Borisov I. M. Features of oxidation of saturated hydrocarbons (C₁₀-C₁₅) in contact with dispersed copper, the relationship of the process with physical-chemical indicators. *ChemChemTech [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.]*. 2022. V. 65. N 7. P. 79–87. DOI: 10.6060/ivkkt.20226507.6577.

FEATURES OF OXIDATION OF SATURATED HYDROCARBONS (C₁₀-C₁₅) IN CONTACT WITH DISPERSED COPPER, THE RELATIONSHIP OF THE PROCESS WITH PHYSICAL-CHEMICAL INDICATORS

E.V. Vorobyova, I.M. Borisov

Elena V. Vorobyeva (ORCID 0000-0001-5580-6990)*

Department of Chemistry, Francisk Skorina Gomel State University, Sovetskaya st., 104, Gomel, 246019, Republic of Belarus

E-mail: evorobyova@gsu.by*

Ivan M. Borisov (ORCID 0000-0002-6815-4749)

Department of Physical and Organic Chemistry, Ufa State Petroleum Technical University, Kosmonavtov st., 1, Ufa, 450064, Russia

E-mail: borisovim@yandex.ru

An experiment was carried out on thermal oxidation of saturated hydrocarbons (C₁₀-C₁₅), thermal exposure time is 16 h, and temperature is 150 °C. Some of the hydrocarbon samples additionally contained dispersed copper. During the experiment, a structural-group analysis of the IR spectra of oxidizable hydrocarbons was carried out in stages, and the physicochemical parameters were monitored (acid number, refractive index). This work considers data on the content of hydroperoxide, alcohol, carbonyl, carboxyl groups in saturated hydrocarbons during thermal oxidation. In oxidizing hydrocarbons, upon contact with copper during the process of thermal exposure, the amounts and ratios of oxygen-containing oxidation products change significantly. Based on the data of the structural group analysis, it was concluded that dispersed copper catalytically accelerates the oxidation of saturated hydrocarbons, but with prolonged thermal oxidation, the oxidation process catalysis is replaced by inhibition. As a result, hydrocarbon samples oxidized in contact with copper by the end of the experiment contained less oxygen-containing products. It was found that the acid number of samples of hydrocarbons oxidized in contact with copper sharply increases at the initial stage of oxidation, but remains relatively low throughout the further oxidation process. Schemes of chemical transformations have been proposed to explain the low acidity of a mixture of hydrocarbons oxidizing in contact with copper. According to the experimental data, the refractive index of a mixture of hydrocarbons, oxidized in contact with copper, reaches relatively high values already at the initial stage of oxidation. The article indicates the reasons for the result obtained. In conclusion, recommendations are made on the use of physicochemical indicators "acid number" and "refractive index" as characteristics of the oxidation state of viscous hydrocarbon materials.

Key words: thermal oxidation, hydrocarbons, copper, catalysis, inhibition, IR spectroscopy, acid number, refractive index, oxidation state, lubricants

ВВЕДЕНИЕ

Основой парафиновых минеральных масел являются предельные углеводороды (до 90%), вязкая парафиновая фракция продуктов нефтепереработки. В процессе эксплуатации при повышенной температуре в контакте с кислородом и металлической поверхностью парафиновые масла подвергаются окислительной деструкции [1, 2], что снижает их эксплуатационные характеристики, приводит к необходимости частой замены масел или к износу смазываемых механизмов. Присадки микрочастиц мягких металлов, в первую очередь меди или ее оксидов, улучшают трибологические и реологические характеристики масел и смазок [3-6]. В то же

время частицы меди, как и другие металлы переменной валентности, снижают окислительную стойкость минеральных парафиновых масел, сокращают период эксплуатации масел и смазываемых механизмов. Так, в работах [7-11] показано, что порошки дисперсной меди и ее соединений (оксид меди, гидроксид меди) оказывают каталитическое действие на окисление смазочных материалов, нивелируют антиокислительную стабильность, получаемую за счет введения антиоксидантов. В [8] отмечено, что добавки порошков мягких металлов и их соединений снижают коллоидную и антиокислительную стабильность, тиксотропные свойства парафиновых смазок, однако повышают противозносные и противозадирные свойства. В [10]

уточняется, что введение медьсодержащих наполнителей отрицательно сказывается на реологических характеристиках и устойчивости смазок к окислению, но не затрагивает антикоррозионные и фрикционные показатели. Очевидно, что причиной такого неоднозначного и многофакторного влияния меди на свойства масел и смазок являются особенности процесса окисления органической основы – предельных углеводородов.

Вкратце приведем основные теоретические положения радикально-цепного окисления предельных углеводородов. Известно [12-16], что первичным молекулярным продуктом окисления предельных углеводородов (RH) является гидропероксид (ROOH), образующийся при отрыве атома водорода от молекулы углеводорода пероксильным радикалом ($RO\cdot$):



В ходе дальнейших окислительных превращений гидропероксидные соединения превращаются в соединения, содержащие гидроксильные и карбоксильные функциональные группы (спирты, кетоны, альдегиды, кислоты), которые в свою очередь подвержены взаимным превращениям. Краткая схема таких превращений представлена на рис. 1. Соединения с карбоксильными группами (карбоновые кислоты) считают конечным продуктом окисления.

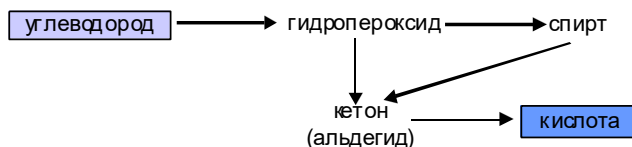
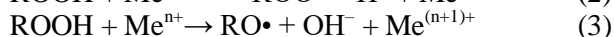
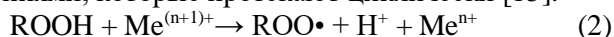


Рис. 1. Краткая схема образования продуктов окисления в предельных углеводородах

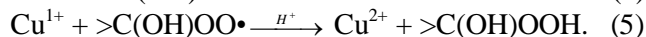
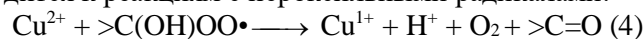
Fig. 1. Brief diagram of the formation of oxidation products in saturated hydrocarbons

В настоящее время доказано, что каталитическое влияние металлов переменной валентности на процесс окисления углеводородов реализуется путем окислительно-восстановительных превращений ионов металла с гидропероксидными соединениями, которые протекают циклически [15]:



Распад гидропероксидов под влиянием ионов металлов происходит с меньшей энергией активации, чем в отсутствие металлов, поэтому процесс идет с высокой скоростью. По мнению большинства исследователей, это основной путь проявления каталитического влияния металлов на окисление углеводородов. Есть мнение, что ионы металлов участвуют и в реакциях инициирования.

Как сказано выше, при окислении углеводородов последовательно образуется большое количество кислородсодержащих продуктов. Если окисление углеводородов протекает в условиях контактирования с медью, то дальнейшее окисление образовавшихся кислородсодержащих веществ также происходит при каталитическом влиянии меди, что значительно изменяет состав продуктов окисления и их концентрацию. Причем, если для большинства органических веществ медь является катализатором окисления, то для спиртов кроме катализа окисления известен факт отрицательного катализа (или ингибирования) этого процесса. Так, в [16] показано, что ионы меди при концентрации 10^{-5} моль/л практически останавливают реакцию инициированного окисления циклогексанола. Механизм тормозящего действия ионов меди при окислении спиртов, по мнению авторов, сводится к реакциям с пероксильными радикалами:



Подводя итоги, можно отметить, что несмотря на приведенные работы по влиянию меди на процесс окисления углеводородов, вопросы накопления продуктов окислительных превращений, их количественные соотношения и взаимосвязь с физико-химическими свойствами углеводородов являются недостаточно изученными. По этой причине целью работы является исследование особенностей процесса окисления предельных углеводородов ($C_{10}-C_{15}$) в контакте с дисперсной медью на основе анализа накопления кислородсодержащих структур (продуктов окисления) в реакционной среде, выявление взаимосвязи между степенью окисления предельных углеводородов (количества кислородсодержащих молекулярных продуктов) и их физико-химическими показателями (кислотное число (КЧ) и показатель преломления).

Полученные результаты будут важны не только в плане развития общей теории окисления органических веществ, но и для разработки новых составов высокоэффективных минеральных парафиновых масел, смазок или присадок к ним.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

В экспериментах в качестве парафиновой углеводородной фракции $C_{10}-C_{15}$ использовалось вазелиновое масло медицинское (ГОСТ 3164-78). Вазелиновое масло по 1 мл помещали в стеклянные виалы, в часть виал предварительно было добавлено по 0,001 г (1 мг) порошка дисперсной меди (марка М1, дисперсность 5-10 мкм). Термоокисление проб углеводородов проводили в термошкафах

при свободном доступе кислорода воздуха при температуре 150 °С.

Определение КЧ проб предельных углеводородов (вазелинового масла) проводили методом аналитического кислотно-основного титрования (индикатор-фенолфталеин). КЧ характеризует содержание в 1 г углеводородов свободных жирных кислот и других титруемых щелочью веществ, выраженная в мг едкого калия, необходимого для их нейтрализации. КЧ рассчитывали по формуле:

$$КЧ = \frac{V \cdot k \cdot 56,1}{m},$$

где V – количество 0,1 н раствора КОН, израсходованное на титрование, см³; k – коэффициент поправки на титр 0,1 н раствора КОН; 56,1 – коэффициент пересчета миллилитров 0,1 н раствора КОН в миллиграммы (1 см³ 0,1 н раствора КОН содержит 5,61 мг КОН); m – навеска углеводородов, г.

Определение показателя преломления проб вазелинового масла проводили в стандартных условиях на рефрактометре RL-3 (Польша). При анализе использовали только углеводородную смесь, дисперсную медь перед анализом отделяли.

Структурно-групповой анализ окисляемых углеводородов проводили методом ИК-спектроскопии. При проведении анализа вials с углеводородами извлекали из термошкафа, охлаждали, отделяли от дисперсной меди, затем помещали в солевую кювету (материал KBr) и производили регистрацию ИК спектров на Фурье-спектрометре Vertex 70 (фирма «Bruker», Германия).

В ходе анализа рассчитывали площадь полосы поглощения, относящейся к валентным колебаниям карбонильных групп >C=O, (границы полосы поглощения для вычисления площади 1820-1650 см⁻¹, максимум поглощения на 1720 см⁻¹); площадь полосы, относящейся к валентным колебаниям спиртовых групп –ОН (границы полосы поглощения для вычисления площади 3540-3250 см⁻¹, максимум поглощения на 3370 см⁻¹), площадь полосы, относящейся к валентным колебаниям гидропероксидных групп –ООН (границы полосы поглощения для вычисления площади 3580-3540 см⁻¹, максимумы поглощения на 3570, 3550 см⁻¹). В качестве аналитической использовали полосу поглощения 1465 см⁻¹, относящуюся к деформационным колебаниям метильных групп (–СН₃). Площадь полос поглощения рассчитывали с помощью пакета программ OPUS 7.0.

По причине малых значений оптической плотности (молярного коэффициента) полосы 3580-3540 см⁻¹ для характеристики содержания

гидропероксидных групп –ООН в пробах использовали значения площади пика S_{оон}. Для других полос были выполнены расчёты показателей K_{с=о} и K_{оон}:

$$K_{с=о} = S_{с=о}/S_{сн_3}$$

$$K_{оон} = S_{оон}/S_{сн_3},$$

где S_{с=о} – площадь полосы поглощения, относящейся к валентным колебаниям карбонильных групп; S_{оон} – площадь полосы, относящейся к валентным колебаниям спиртовых групп; S_{сн₃} – площадь полосы, относящейся к деформационным колебаниям метильных групп.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Результаты структурно-группового анализа проб предельных углеводородов, подвергшихся термовоздействию в течение 16 ч при температуре 150 °С, представлены на рис. 2. В пробах без меди карбонильные группы начинают фиксироваться методом ИК-спектроскопии в следовых количествах только спустя 4 ч после начала термообработки (рис. 2, кр. 1). К 6 ч окисления наблюдается резкий скачок по концентрации гидропероксидных групп в реакционной смеси (рис. 2, кр. 5, серединный участок кривой), именно в это время существенно увеличивается содержание карбонильных групп (рис. 2, кр. 1). При дальнейшем термовоздействии (после 6 ч) концентрация гидропероксидных соединений в реакционной смеси уменьшается (рис. 2, кр. 5, конечный участок кривой), а содержание карбонильных групп по-прежнему продолжает увеличиваться (рис. 2, кр. 1, конечный участок кривой). Это означает, что в окисляющейся системе после накопления критической концентрации гидропероксидов началась стадия роста и развития цепного радикального процесса окисления с образованием вторичных кислородсодержащих продуктов. Одновременно с распадом основной части гидропероксидов в составе реакционной смеси появляются соединения с карбонильной группой. Соединения с гидроксильными группами начинают накапливаться в значительных количествах позже, только через 10 ч окисления (рис. 2, кр. 3).

Структурно-групповой анализ накопления кислородсодержащих продуктов в пробах углеводородов, содержащих дисперсную медь, выявил существенные различия в количественных соотношениях продуктов окисления относительно аналогичных проб без каталитического влияния меди. Так, за 2 ч окисления углеводородов количество гидропероксидных групп оказалось в 2 раза боль-

шим, чем у проб без меди (рис. 2, б), но в дальнейшем этот показатель не увеличивался (рис. 2, кр. 6), что объясняется быстрым каталитическим распадом гидропероксидных групп при участии ионов меди (реакции 4, 5).

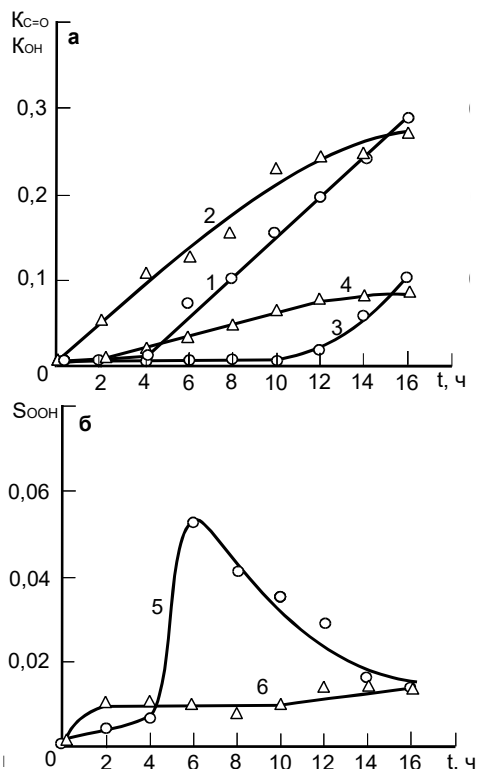


Рис. 2. а) Изменение показателей $K_{C=O}$ (кривые 1, 2), K_{OH} (кривые 3, 4); б) изменение показателя S_{OH} с течением времени термообработки при 150 °С. Образцы смеси предельных углеводородов без меди – кривые 1, 3, 5; образцы смеси предельных углеводородов, контактирующих с дисперсной медью – кривые 2, 4, 6

Fig. 2. а) Changes in the indicators $K_{C=O}$ (curves 1, 2), K_{OH} (curves 3, 4); б) change in the S_{OH} index with the course of heat treatment at 150 °С. Samples of a mixture of saturated hydrocarbons without copper (curves 1, 3, 5); samples of a mixture of saturated hydrocarbons in contact with dispersed copper (curves 2, 4, 6)

В рассматриваемой реакционной среде активно накапливаются кислородсодержащие продукты: значения $K_{C=O}$ возрастают на протяжении почти всего периода термоиспытаний и характеризуются более высокими значениями, чем в пробах без меди (рис. 2, кр. 1, 2); значения показателя K_{OH} также выше, чем у аналогичных проб без меди (рис. 2, кр. 3, 4). Указанная разница в кинетических закономерностях накопления кислородсодержащих продуктов при наличии и отсутствии добавки меди однозначно указывает на положительный катализ окисления в присутствии металла. Однако к окончанию эксперимента, оба показателя $K_{C=O}$, K_{OH}

для медьсодержащих проб углеводородов оказались по значениям ниже, чем для проб без меди (рис. 2 а, конечные участки кривых), что позволяет делать выводы и об ингибирующем влиянии металла на окисление углеводородов при условии длительного температурного воздействия и накопления кислородсодержащих продуктов окисления.

Таким образом, дисперсная медь на начальных этапах окисления каталитически ускоряет процесс окисления предельных углеводородов, но при длительном термоокислении катализ процесса окисления сменяется ингибированием (явление автоингибирования). Кинетический расчет возникновения автоингибирования детально рассмотрен в работе [17].

КЧ часто используется в качестве общей характеристики качества смазывающих материалов [2, 7, 18], КЧ характеризует количество органических кислот в анализируемой смеси, кислоты являются конечными продуктами окисления углеводородов, они образуются только через несколько стадий химических превращений (рис. 1). На рис. 3 (кр. 1, 2) отражены данные по изменению КЧ для изучаемых проб предельных углеводородов в ходе термоокисления. Как мы видим, у проб, не контактирующих с медью, показатель КЧ после некоторого индукционного периода (2 ч) постепенно увеличивается (рис. 3, кр. 1). У проб смеси углеводородов, контактирующих с медью, зависимость имеет другой вид: на начальном этапе – быстрый рост показателя КЧ, а далее участок постоянных значений (рис. 3, кр. 2, 4).

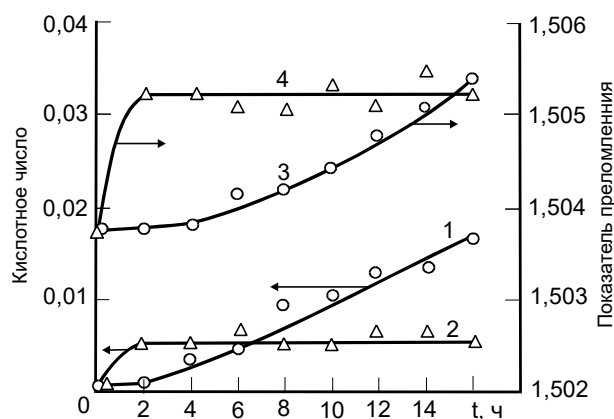
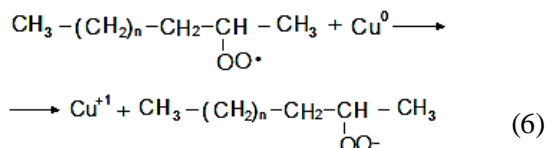


Рис. 3. Изменение кислотного числа КЧ (кривые 1,2) и показателя преломления (кривые 3, 4) с течением времени термообработки при 150 °С смеси предельных углеводородов без меди (кривые 1, 3) и образцов смеси предельных углеводородов, контактирующих с дисперсной медью (кривые 2, 4)

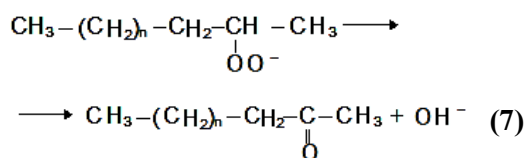
Fig. 3. Change in the acid number of AN (curves 1, 2) and refractive index (curves 3, 4) with the course of heat treatment at 150 °С of a mixture of saturated hydrocarbons without copper (curves 1, 3) and samples of a mixture of saturated hydrocarbons in contact with dispersed copper (curves 2, 4)

Обсудим полученный результат. В пробах углеводов без контакта с медью на первых этапах окисления (2 ч окисления) карбоновые кислоты еще не успевают образоваться, их количество растет постепенно. В аналогичных пробах углеводов, контактирующих с медью, процессы окисления катализируются и протекают быстрее, образование кислот на начальных стадиях термовоздействия является возможным, что и подтверждено данными титриметрического анализа (рис. 3, кр. 2, начальный участок). С течением термообработки концентрация карбоновых кислот не изменяется, при этом процесс накопления других кислородсодержащих продуктов активно протекает, что следует из данных ИК-спектроскопии (рис. 2, кр. 2, 4).

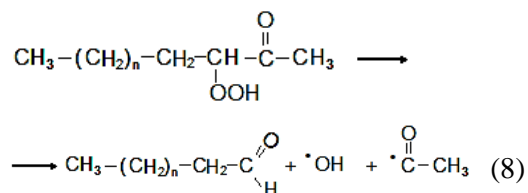
Каталитическое действие дисперсной меди связано с переходом металла в ионное состояние, что наиболее вероятно при участии перекисных радикалов предельных углеводов:



Перокси-анионы, образовавшиеся по реакции (6) неустойчивы, их переход в устойчивую кето-форму сопровождается образованием гидроксид-ионов (реакция 7):

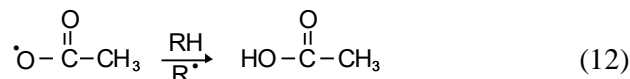
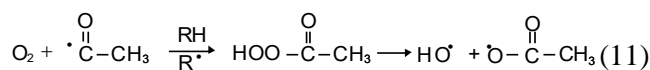
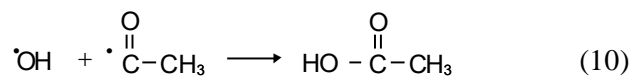
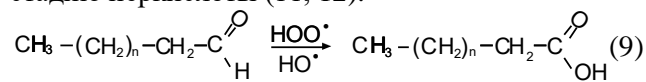


Образовавшийся кетон при радикально-цепном взаимодействии с кислородом окисляется до кетогидропероксида. При согласованном разрыве O-O и C-C связей кетогидропероксид распадается с образованием альдегида, гидроксильного и карбонильного радикалов:

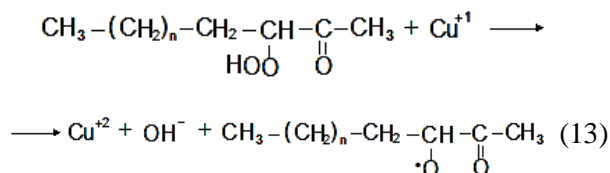


Продукты распада кетогидропероксида могут быть окислены до карбоновых кислот (реакции 9-12): альдегид легко окисляется до кислоты с участием гидропероксидных радикалов (9); карбонильный радикал при взаимодействии с гидроксильным радикалом образует кислоту (10), что осо-

бенно вероятно в условиях "клетки" из молекул вазелинового масла; карбонильный радикал также может превратиться в карбоновую кислоту через стадию перкислоты (11, 12).

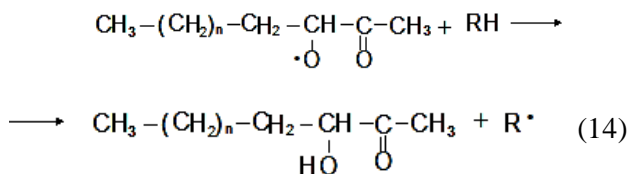


Однако, в присутствии добавок дисперсной меди большая часть молекул кетогидропероксидов участвуют в другом процессе – в каталитическом разрыве пероксидной связи, что сопровождается повышением степени окисления ионов меди (13):



Гидроксид-ионы, образующиеся в реакциях (7), (13), нейтрализуют кислые продукты окисления углеводов и снижают общую кислотность реакционной среды, контактирующей с медью. В отсутствие меди не реализуются реакции (6), (7), (13), в итоге происходит заметное накопление кислот в окисляющемся масле (рис. 3, кр. 1). Напротив, окисление смеси предельных углеводов в контакте с медью сопровождается постоянным КЧ (рис. 3, кр. 2), вследствие активно протекающих реакций (6), (7), (13).

Отметим, что из образующегося по реакции (13) кетоалкокси-радикала наиболее вероятно образование кетоспирта:



Образование кетоспирта (14) объясняет рост концентрации спиртовых групп, отмеченный по данным эксперимента (рис. 2, кр. 4). Высокое содержание спиртовых групп и ионов меди на последних этапах термоокисления создают условия для развития механизмов ингибирования окисления с участием ионов меди (4, 5) [16], что наблюдается в действительности.

Итак, при постоянном и низком КЧ (рис. 3, кр. 2) процесс окислительных превращений углеводородов в контакте с медью не останавливается: темпы роста показателей K_{OH} и $K_{C=O}$ снижаются только после 14 ч окисления (рис. 2, а, конечные участки кривых). После 6 ч окисления оба типа проб углеводородов характеризуются примерно одинаковыми показателями КЧ (рис. 3, кр. 1, 2), но все остальные показатели, напротив, указывают на разное состояние углеводородной смеси. По этой причине показатель КЧ не может являться единственной объективной характеристикой состояния смеси углеводородов (масла, смазки), если она имела контакт с медью или ее соединениями.

Известно, что нейтрализация кислых соединений гидроксид-ионами сопровождается образованием молекул воды. Образование воды в составе минеральных парафиновых масел резко ухудшает их оптические и коллоидные свойства, что, кстати, отмечено в некоторых прикладных исследовательских работах, например, в [8, 19, 20].

На практике в качестве характеристики чистоты и степени окисленности вязких углеводородов (масел на их основе) кроме КЧ используют показатель преломления. Показатель преломления связан с диэлектрической проницаемостью анализируемого вещества и его электронной поляризуемостью [21-23], увеличение поляризуемости анализируемых частиц сопровождается увеличением показателя преломления. Поляризуемость неполярных органических молекул углеводородов можно повысить разными способами, например, ввести в молекулу функциональные группы с электроотрицательными атомами, включающие π -связи, также поляризуемость резко возрастает в случае образования свободных радикальных частиц из нейтральных молекул или при их ионизации.

По данным эксперимента, углеводороды, окисляемые без меди, только через 16 ч термовоздействия стали характеризоваться высокими значениями показателя преломления – 1,5053. Они были достигнуты путем постепенного накопления в составе углеводородной смеси соединений с полярными кислородсодержащими функциональными группами (спиртовыми, карбонильными, карбоксильными), что видно из данных K_{OH} , $K_{C=O}$ (рис. 2, кр. 1, 3), КЧ (рис. 3, кр. 1). Ход этих кривых примерно соотносится с ходом кр. 3 рис. 3, значит образующиеся свободные радикалы, которые неизбежно образуются в цепном радикальном процессе, обеспечивают протекание процесса окисления, но их вклад в суммарную поляризуемость окисляющейся смеси углеводородов является небольшим, на значении показателя преломления он отразился незначительно.

Пробы углеводородов, окисляемые в контакте с медью, еще на начальной стадии окисления характеризовались высоким значением показателя преломления, которое не изменялось в течение дальнейшего термоокисления (рис. 3, кр. 4). Образованные к этому времени кислородсодержащие продукты окисления не могли так сильно изменить суммарную поляризуемость смеси, их немного (рис. 2, кр. 2, 4; рис. 3, кр. 2). Поляризуемость, вероятнее всего, изменилась за счет накопления катионов меди и медьсодержащих окисленных продуктов углеводородов. Установившееся с течением времени термоокисления постоянство концентраций гидропероксидов и кислот (рис. 2, кр. 6 и рис. 3, кр. 2) указывает на то, что содержание растворенных медьсодержащих соединений также будет постоянным. В соответствии с этим предположением суммарный показатель преломления должен установиться на некотором постоянном значении, в проведенном эксперименте это значение соответствует 1,5052 (рис. 3, кр. 4).

Таким образом, для объективной характеристики степени окисленности углеводородных основ масел, контактирующих с медью, или содержащих медьсодержащие присадки, необходимо прибегать к комплексной оценке материала, использовать несколько показателей. Наиболее надежной характеристикой степени окисления вязких углеводородных материалов является структурно-групповой анализ на основе данных ИК-спектроскопии, который, к сожалению, не часто применяется для массовых анализов. Использование показателей "кислотное число" или "показатель преломления" в качестве единственного параметра состояния масел, смазок, содержащих медьсодержащие добавки или контактирующих с медью, может привести к ошибочным выводам: КЧ с высокой вероятностью занижит реальную степень окисленности испытуемых материалов, а показатель преломления, напротив, завысит.

ВЫВОДЫ

В работе показано, что дисперсная медь на начальных этапах окисления каталитически ускоряет процесс окисления предельных углеводородов (C_{10} - C_{15}), но при длительном термоокислении катализ процесса окисления сменяется ингибированием.

Установлено, что на протяжении всего термоокислительного процесса контакт с медью существенно меняет количество и соотношение кислородсодержащих групп (гидропероксидных, спиртовых, карбонильных, карбоксильных) в составе

продуктов окисления углеводородов. В частности, содержание карбоксильных групп в смеси углеводородов, контактирующих с медью, выраженное кислотным числом, резко возрастает на начальных этапах окисления, но остается относительно низким на протяжении дальнейшего процесса окисления. Предложены схемы химических превращений, позволяющие объяснить низкую кислотность смеси углеводородов, окисляющихся в контакте с медью.

Установлено, что при небольшой степени окисления и небольшом количестве накопленных кислородсодержащих продуктов существенно изменяется показатель преломления смеси углеводородов, контактирующих с медью. Полученный факт объясним образованием ионов меди и окисленных медьсодержащих продуктов.

На основании проведенных исследований авторы делают рекомендации относительно ис-

пользования показателей «кислотное число» и «показатель преломления» в качестве характеристик степени окисления вязких углеводородных материалов.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена при поддержке государственной программы научных исследований Республики Беларусь «Материаловедение, новые материалы и технологии», 2021-2025 гг., задание № 4.1.4.

The work was supported by the State Scientific Research Program of the Republic of Belarus "Materials Science, New Materials and Technologies", 2021-2025, task No. 4.1.4.

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.

The authors declare the absence a conflict of interest warranting disclosure in this article.

ЛИТЕРАТУРА

1. **Jia T., Zhang X., Liu Y., Gong S., Deng C., Pan L., Zou J.J.** A comprehensive review of the thermal oxidation stability of jet fuels. *Chem. Eng. Sci.* 2021. V. 229. ID 116157. DOI: 10.1016/j.ces.2020.116157.
2. **Ma J., Sun Y.B., Jiang X.F., Fei Y.W., Ruan S.J., Li L.B.** Comparative oxidation study of aviation lubrication oil. *IOP Conf. Ser.: Mater. Sci. and Eng.* 2020. V. 770. N 1. P. 012098. DOI: 10.1088/1757-899X/770/1/012098.
3. **Thampi A. D., Prasanth M.A., Anandu A.P., Sneha E., Baiju Sasidharan, Rani S.** The effect of nanoparticle additives on the tribological properties of various lubricating oils (Review). *Mater. Today: Proceed.* 2021. V. 47. N 15. P. 4919-4924. DOI: 10.1016/j.matpr.2021.03.664.
4. **Дамдинов Б.Б., Митыпов Ч.М.** Влияние добавок мелкодисперсных частиц металлов на характеристики смазочных материалов. *Вестн. Бурят. гос. ун-та. Химия. Физика.* 2021. № 1. С. 28-42. DOI: 10.18101/2306-2363-2021-1-28-42.
5. **Padgurskas J., Rukuiza R., Prosyčevs I., Kreivaitis R.** Tribological properties of lubricant additives of Fe, Cu and Co nanoparticles. *Tribology Internat.* 2013. V. 60. P. 224 – 232. DOI: 10.1016/j.triboint.2012.10.024.
6. **Singh A. P., Dwivedi R. K., Suhane A.** Influence of nano particles on the performance parameters of lube oil – a review. *Mater. Res. Express.* 2021. V. 8. P. 1-28. DOI: 10.1088/2053-1591/ac2add.
7. **Yao T., Zhang N., Zhang M., She X., Liao X., Shen Y., Gan Z.** Effect of iron and copper on the thermal oxidation stability of synthetic hydrocarbon aviation lubricating oil. *Catal. Commun.* 2021. V. 161. 106363. DOI: 10.1016/j.cattcom.2021.106363
8. **Мельник З.П., Василенко И.В., Ишук Л.П., Попова И.Б.** Влияние медьсодержащих добавок на свойства пластичных смазок. *Химия и технология топлив и масел.* 1989. № 10. С. 16-18. DOI: 10.1007/BF00726005.
9. **Matsumoto N., Maeda M., Kajita K., Omiya Y., Kinoshita H.** Wood-Powder-Template-Based Syntheses and Tribology of Copper Oxide Particles as Lubricating Oil Additives. *Tribology Online.* 2020. V. 15. N 2. P. 68-77. DOI: 10.2474/trol.15.68.

REFERENCES

1. **Jia T., Zhang X., Liu Y., Gong S., Deng C., Pan L., Zou J.J.** A comprehensive review of the thermal oxidation stability of jet fuels. *Chem. Eng. Sci.* 2021. V. 229. ID 116157. DOI: 10.1016/j.ces.2020.116157.
2. **Ma J., Sun Y.B., Jiang X.F., Fei Y.W., Ruan S.J., Li L.B.** Comparative oxidation study of aviation lubrication oil. *IOP Conf. Ser.: Mater. Sci. and Eng.* 2020. V. 770. N 1. P. 012098. DOI: 10.1088/1757-899X/770/1/012098.
3. **Thampi A. D., Prasanth M.A., Anandu A.P., Sneha E., Baiju Sasidharan, Rani S.** The effect of nanoparticle additives on the tribological properties of various lubricating oils (Review). *Mater. Today: Proceed.* 2021. V. 47. N 15. P. 4919-4924. DOI: 10.1016/j.matpr.2021.03.664.
4. **Damdinov B.B., Mitytov Ch.M.** The effect of additives of fine metal particles on the characteristics of lubricants. *Vestn. Buryat. Gos. Un-ta. Khimiya. Fizika.* 2021. N 1. P. 28-42 (in Russian). DOI: 10.18101/2306-2363-2021-1-28-42.
5. **Padgurskas J., Rukuiza R., Prosyčevs I., Kreivaitis R.** Tribological properties of lubricant additives of Fe, Cu and Co nanoparticles. *Tribology Internat.* 2013. V. 60. P. 224 – 232. DOI: 10.1016/j.triboint.2012.10.024.
6. **Singh A. P., Dwivedi R. K., Suhane A.** Influence of nano particles on the performance parameters of lube oil – a review. *Mater. Res. Express.* 2021. V. 8. P. 1-28. DOI: 10.1088/2053-1591/ac2add.
7. **Yao T., Zhang N., Zhang M., She X., Liao X., Shen Y., Gan Z.** Effect of iron and copper on the thermal oxidation stability of synthetic hydrocarbon aviation lubricating oil. *Catal. Commun.* 2021. V. 161. 106363. DOI: 10.1016/j.cattcom.2021.106363
8. **Melnik Z.P., Vasilenko I.V., Ishchuk L.P., Popova I.B.** Influence of copper-containing additives on the properties of greases. *Khim. Tekhnol. Topliv Masel.* 1989. N 10. P. 16-18 (in Russian). DOI: 10.1007/BF00726005.
9. **Matsumoto N., Maeda M., Kajita K., Omiya Y., Kinoshita H.** Wood-Powder-Template-Based Syntheses and Tribology of Copper Oxide Particles as Lubricating Oil Additives. *Tribology Online.* 2020. V. 15. N 2. P. 68-77. DOI: 10.2474/trol.15.68.

10. Гришин Н.Н., Фукс И.Г., Викторова Ю.С., Рябов Д.В., Каминский С.Э. Трибологические характеристики смазок с медьсодержащими добавками. *Химия и технология топлив и масел*. 1990. Т. 26. № 5. С. 36-37.
11. Jatti V.S., Singh T.P. Copper oxide nano-particles as friction-reduction and anti-wear additives in lubricating oil. *J. of Mech. Sci. Technol.* 2015. V. 29. N 2. P. 793-798. DOI: 10.1007/s12206-015-0141-y.
12. Jia T., Zhang X., Liu Y., Gong S., Deng C., Pan L., Zou J.J. A comprehensive review of the thermal oxidation stability of jet fuels. *Chem. Eng. Sci.* 2021. V. 229. ID 116157. DOI: 10.1016/j.ces.2020.116157.
13. Stark M.S., Wilkinson J.J., Smith J.R.L., Alfadhli A., Pochopien B.A. Autoxidation of branched alkanes in the liquid phase. *Indust. Eng. Chem. Res.* 2011. V. 50. N 2. P. 817-823. DOI: 10.1021/ie101695g.
14. Эмануэль Н.М., Денисов Е.Т., Майзус З.К. Цепные реакции окисления углеводородов в жидкой фазе. М.: Наука. 1965. 373 с.
15. Денисов Е.Т., Саркисов О.М., Лихтенштейн Г.И. Химическая кинетика. М.: Химия. 2000. 389 с.
16. Денисов Е.Т., Мицкевич Н.М., Агабеков В.Е. Механизм жидкофазного окисления кислородсодержащих соединений. Минск: Наука и техника. 1975. 334 с.
17. Федотов В.Х., Кольцов Н.И., Косьянов П.М. Влияние автокаталитических стадий на динамику сопряженных химических реакций. *Изв. вузов. Химия и хим. технология*. 2020. Т. 63. Вып. 2. С. 14-20. DOI: 10.6060/ivkkt.20206302.6053.
18. Rahimi B., Semnani A., Nezamzadeh-Ejehieh A., Shakoori Langeroodi H., Hakim Davood M. Monitoring of the physical and chemical properties of a gasoline engine oil during its usage. *J. Analyt. Methods Chem.* 2012. V. 2012. ID 819524. DOI: 10.1155/2012/819524.
19. Jacques K., Joy T., Shirani A., Berman D. Effect of water incorporation on the lubrication characteristics of synthetic oils. *Tribology Lett.* 2019. V.67. N 4. P. 1-8. DOI: 10.1007/s11249-019-1217-0.
20. Cafolla C., Voïtchovsky K. Impact of water on the lubricating properties of hexadecane at the nanoscale. *Nanoscale*. 2020. V. 12. N 27. P. 14504-14513. DOI: 10.1039/D0NR03642K.
21. Payri R., Salvador F.J., Gimeno J., Venegas O. A technique to match the refractive index of different diesel fuels with the refractive index of transparent materials to improve the experimental visualization. *Experimental Techn.* 2016. V. 40. N 1. P. 261-269. DOI: 10.1007/s40799-016-0031-y.
22. Kanyathare B., Peiponen K.E. Hand-Held Refractometer-Based Measurement and Excess Permittivity Analysis Method for Detection of Diesel Oils Adulterated by Kerosene in Field Conditions. *Sensors*. 2018. V. 18. N 5. P.1551-1544. DOI: 10.3390/s18051551.
23. Масимов Э.А., Аббасов Х.Ф. Рефрактометрическое определение числа гидратации ионов в разбавленных водных растворах сульфата магния. *Журн. физ. химии*. 2012. Т. 86. № 3. С. 470-472.
10. Grishin N.N., Fuks I.G., Viktorova Y.S., Ryabov D.V., Kaminskii S.E. Tribological characteristics of greases with copper-containing additives. *Chem. Technol. Fuels Oils*. 1990. V. 26. P. 272-274. DOI: 10.1007/BF01163897.
11. Jatti V.S., Singh T.P. Copper oxide nano-particles as friction-reduction and anti-wear additives in lubricating oil. *J. of Mech. Sci. Technol.* 2015. V. 29. N 2. P. 793-798. DOI: 10.1007/s12206-015-0141-y.
12. Jia T., Zhang X., Liu Y., Gong S., Deng C., Pan L., Zou J.J. A comprehensive review of the thermal oxidation stability of jet fuels. *Chem. Eng. Sci.* 2021. V. 229. ID 116157. DOI: 10.1016/j.ces.2020.116157.
13. Stark M.S., Wilkinson J.J., Smith J.R.L., Alfadhli A., Pochopien B.A. Autoxidation of branched alkanes in the liquid phase. *Indust. Eng. Chem. Res.* 2011. V. 50. N 2. P. 817-823. DOI: 10.1021/ie101695g.
14. Emanuel N.M., Denisov E.T., Maizus Z.K. Chain reactions of oxidation of hydrocarbons in the liquid phase. М.: Nauka. 1965. 373 p. (in Russian).
15. Denisov E.T., Sarkisov O.M., Likhtenstein G.I. Chemical kinetics. М.: Khimiya. 2000. 389 p. (in Russian).
16. Denisov E.T., Mitskevich N.M., Agabekov V.E. The mechanism of liquid-phase oxidation of oxygen-containing compounds. Minsk: Nauka i tekhnika. 1975. 334 p. (in Russian).
17. Fedotov V.Kh., Kol'tsov N.I., Kosianov P.M. Influence of the autocatalytic stages on the dynamics of conjugated chemical reactions, *ChemChemTech [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Klim. Khim. Tekhnol.]*. 2020. V. 63. N 2. P. 14-20 (in Russian). DOI: 10.6060/ivkkt.20206302.6053.
18. Rahimi B., Semnani A., Nezamzadeh-Ejehieh A., Shakoori Langeroodi H., Hakim Davood M. Monitoring of the physical and chemical properties of a gasoline engine oil during its usage. *J. Analyt. Methods Chem.* 2012. V. 2012. ID 819524. DOI: 10.1155/2012/819524.
19. Jacques K., Joy T., Shirani A., Berman D. Effect of water incorporation on the lubrication characteristics of synthetic oils. *Tribology Lett.* 2019. V.67. N 4. P. 1-8. DOI: 10.1007/s11249-019-1217-0.
20. Cafolla C., Voïtchovsky K. Impact of water on the lubricating properties of hexadecane at the nanoscale. *Nanoscale*. 2020. V. 12. N 27. P. 14504-14513. DOI: 10.1039/D0NR03642K.
21. Payri R., Salvador F.J., Gimeno J., Venegas O. A technique to match the refractive index of different diesel fuels with the refractive index of transparent materials to improve the experimental visualization. *Experimental Techn.* 2016. V. 40. N 1. P. 261-269. DOI: 10.1007/s40799-016-0031-y.
22. Kanyathare B., Peiponen K.E. Hand-Held Refractometer-Based Measurement and Excess Permittivity Analysis Method for Detection of Diesel Oils Adulterated by Kerosene in Field Conditions. *Sensors*. 2018. V. 18. N 5. P.1551-1544. DOI: 10.3390/s18051551.
23. Masimov E.A., Abbasov H.F. Refractometry determination of the hydration number of ions in diluted aqueous solutions of magnesium sulfate. *Russ. J. Phys. Chem. A*. 2012. V. 86. N 3. P. 399-401 (in Russian). DOI: 10.1134/S003602441203020X.

Поступила в редакцию 14.01.2022

Принята к опубликованию 21.04.2022

Received 14.01.2022

Accepted 21.04.2022