

В. С. РАФИКОВА, З. К. МАЙЗУС, И. П. СКИБИДА,  
академик Н. М. ЭМАНУЭЛЬ

**РОЛЬ РЕАКЦИИ ПЕРЕДАЧИ ЦЕПИ  $R_1^{\cdot} + R_2H$  В ЦЕПНОМ  
ВЫРОЖДЕННО-РАЗВЕТВЛЕННОМ ПРОЦЕССЕ СОПРЯЖЕННОГО  
ОКИСЛЕНИЯ УГЛЕВОДОРОДОВ**

В наших предыдущих исследованиях (1, 2) было показано, что окислительные смеси *n*-декана с этилбензолом при температуре 120°С отличается рядом характерных особенностей, не свойственных процессам низкотемпературного инициированного окисления. Так, при увеличении концентрации этилбензола до 5% скорость окисления *n*-декана возрастает. Однако дальнейшее увеличение содержания этилбензола в смеси приводит к резкому падению скорости окисления *n*-декана, вплоть до полной остановки реакции при содержании этилбензола в смеси ~ 10 об. % (рис. 1, I) (1). Зависимость скорости окисления *n*-декана от состава смеси после прохождения максимума обращена вогнутостью вниз.

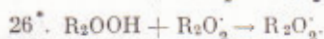
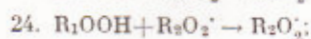
Было высказано предположение, что эти особенности объясняются наличием в системе реакций обменного взаимодействия алкильных радикалов *n*-декана с этилбензолом



приводящих к восстановлению в системе *n*-декана (4). Качественно наличие такой реакции передачи цепи было подтверждено в (2). Однако оставалось неясным, может ли включение такой стадии в схему процесса совместного окисления привести к резкому (критическому) снижению скорости окисления *n*-декана при незначительном уменьшении концентрации этилбензола.

В настоящей работе при помощи ЭВМ проведен анализ кинетической схемы совместного окисления смеси двух углеводородов с учетом реакции передачи цепи при сравнительно высокой температуре, когда наряду с реакциями перекрестного продолжения и обрыва цепи существенную роль в развитии процесса играет вырожденное разветвление цепи (в приведенной ниже схеме  $R_1H$  — *n*-декан;  $R_2H$  — этилбензол):

- |  |  |
|--|--|
| 1. $Y \xrightarrow{O_2} 2\cdot O_2^{\cdot}$                        | 12. $R_1OOH + R_1H \rightarrow R_1O^{\cdot} + R_1^{\cdot}$ |
| 2. $\cdot O_2^{\cdot} + R_1H \rightarrow \cdot O_2H + R_1^{\cdot}$ | 13. $R_1OOH + R_2H \rightarrow R_1O^{\cdot} + R_2^{\cdot}$ |
| 3. $\cdot O_2^{\cdot} + R_2H \rightarrow \cdot O_2H + R_2^{\cdot}$ | 14. $R_2OOH + R_1H \rightarrow R_2O^{\cdot} + R_1^{\cdot}$ |
| 4. $R_1^{\cdot} + O_2 \rightarrow R_1O_2^{\cdot}$                  | 15. $R_2OOH + R_2H \rightarrow R_2O^{\cdot} + R_2^{\cdot}$ |
| 5. $R_2^{\cdot} + O_2 \rightarrow R_2O_2^{\cdot}$                  | 16. $R_1O^{\cdot} + R_1H \rightarrow R_1OH + R_1^{\cdot}$  |
| 6. $R_1 + R_2H \rightarrow R_1H + R_2^{\cdot}$                     | 17. $R_1O^{\cdot} + R_2H \rightarrow R_1OH + R_2^{\cdot}$  |
| 7. $R_2^{\cdot} + R_1H \rightarrow R_2H + R_1^{\cdot}$             | 18. $R_2O^{\cdot} + R_1H \rightarrow R_2OH + R_1^{\cdot}$  |
| 8. $R_1O_2^{\cdot} + R_1H \rightarrow R_1OOH + R_1^{\cdot}$        | 19. $R_2O^{\cdot} + R_2H \rightarrow R_2OH + R_2^{\cdot}$  |
| 9. $R_1O_2^{\cdot} + R_2H \rightarrow R_1OOH + R_2^{\cdot}$        | 20. $R_1O_2 + R_1O_2^{\cdot} \rightarrow$                  |
| 10. $R_2O_2^{\cdot} + R_1H \rightarrow R_2OOH + R_1^{\cdot}$       | 21. $R_1O_2^{\cdot} + R_2O_2^{\cdot} \rightarrow$          |
| 11. $R_2O_2^{\cdot} + R_2H \rightarrow R_2OOH + R_2^{\cdot}$       | 22. $R_2O_2 + R_2O_2^{\cdot} \rightarrow$                  |
- } неактивные продукты;



Решение системы уравнений проводили по стандартной программе (2) на М-20. Решение выдавалось в виде значений концентраций всех реагирующих частиц и продуктов реакции в любой данный момент времени при заданных значениях констант скоростей элементарных стадий. В табл. 1 представлены интервалы изменения констант, которые были использованы при расчете. Выбор констант скоростей окисления индивидуальных углеводородов проводили таким образом, чтобы получить максимальное совпадение экспериментальных и теоретических кривых расходования  $R_1H$  и  $R_2H$ .

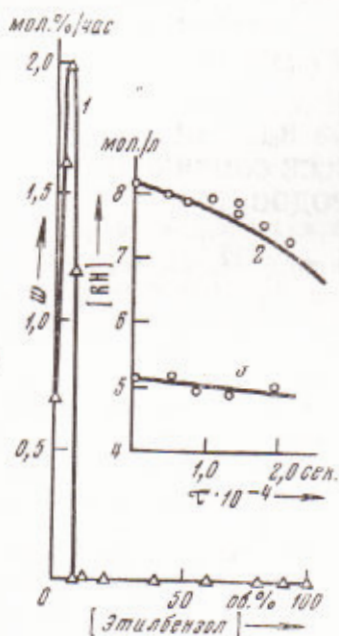


Рис. 1. Зависимость (1) начальной скорости окисления  $n$ -декана от концентрации этилбензола в смеси. Температура  $130^\circ$  (1). Кинетические кривые расходования  $n$ -декана (3) и этилбензола (2), рассчитанные на М-20 (значения констант см. в тексте). Точки на кривых 2 и 3 — экспериментальные данные

рестных реакций (без учета реакций 6 и 7) может быть получено ускорение окисления  $n$ -декана добавками этилбензола (рис. 2а, кривые 1 и 2). Однако резкого торможения окисления  $n$ -декана малыми добавками этилбензола не наблюдается. После прохождения максимума зависимость  $w_{R_1H}$  от  $[R_2H]$  обращена выпуклостью вверх. Величины перекрестных констант влияют только на положение и высоту максимума на зависимости  $w_{R_1H}$  от  $[R_2H]$  (см. рис. 2). Введение в схему процесса реакций 6 и 7 существенно изменяет форму кривой  $w_{R_1H} = f([R_2H])$ : после прохождения максимума кривая оказывается обращенной вогнутостью вниз (рис. 2а, кривая 3). Высота максимума и резкость снижения скорости окисления  $n$ -декана после прохождения максимума зависят от величины константы скорости реакции 6 (кривые 1—3, рис. 2б).

Полученные зависимости качественно хорошо описывают экспериментальные данные по совместному окислению  $n$ -декана и этилбензола. Из сопоставления кривой 1 рис. 1 и 2 рис. 2б видно, что в области малых

\* Реакции 25 и 26 впоследствии были исключены из рассмотрения, так как цепной распад гидроперекиси этилбензола не играет существенной роли при окислении этилбензола (4).



Константы скоростей элементарных стадий

$k_i$	Интервалы изменения	Источник	Примечания
$k_1 = ek$	$0,16 \cdot 10^{-1} \text{ сек}^{-1}$	(6,7)	$T = 130^\circ$ , $e_{\text{ср}} = 0,9$ ( $s^{-10}$ )
$k_2$	$0,3 \cdot 10^9 \text{ л/моль} \cdot \text{сек}$	—	Принято $\sim$ в 10 раз больше констант продолжения цепи $k_8-k_{11}$
$k_3$	$0,25 \cdot 10^8 \text{ л/моль} \cdot \text{сек}$	—	
$k_4$	$(0,46-0,5) \cdot 10^6 \text{ сек}^{-1}$	(11)	$[O_2] = 10^{-2} \text{ мол/л}$ (12)
$k_5$	$(0,5-0,54) \cdot 10^6 \text{ сек}^{-1}$	(11)	$[O_2] = 10^{-2} \text{ мол/л}$ (12)
$k_6$	$0-0,1 \cdot 10^7 \text{ л/моль} \cdot \text{сек}$	(1, 12)	Реакция экзотермическая, идет без энергии активации
$k_7$	$0-0,1 \cdot 10^8 \text{ л/моль} \cdot \text{сек}$	(1, 12)	Реакция эндотермическая, энергия активации $\sim 5$ ккал
$k_8$	$(0,06-0,25) \cdot 10^8 \text{ л/моль} \cdot \text{сек}$	—	Приняты близкими $k_{10}$ и $k_{11}$ соответственно, так как реакционная способность не слишком сильно зависит от природы радикала
$k_9$	$(0,01-0,2) \cdot 10^8 \text{ л/моль} \cdot \text{сек}$	—	
$k_{10}$	$0,1 \cdot 10^{-1}-0,2 \cdot 10^2$	—	Принято меньше $k_{11}$ вследствие большей прочности связи C—H в $R_1H$ , чем в $R_2H$
$k_{11}$	$0,2 \cdot 10^2-0,4 \cdot 10^2$	(14)	—
$k_{12}$	$(0,8-4) \cdot 10^{-6} \text{ л/моль} \cdot \text{сек}$	(15)	—
$k_{13}$	$(0,6-1,5) \cdot 10^{-5} \text{ л/моль} \cdot \text{сек}$	(15)	—
$k_{14}$	$(0,36-2,5) \cdot 10^{-7} \text{ л/моль} \cdot \text{сек}$	—	Принято меньше $k_{15}$ вследствие большей прочности связи C—H в $R_1H$ по сравнению с $R_2H$
$k_{15}$	$(0,8-5,5) \cdot 10^{-7} \text{ л/моль} \cdot \text{сек}$	(5)	—
$k_{16}$	$(0,1-0,5) \cdot 10^2 \text{ л/моль} \cdot \text{сек}$	—	Приняты $\sim$ в 10 раз больше констант $k_8-k_{11}$ вследствие большей реакционной способности $RO\cdot$ по сравнению с $RO_2\cdot$ (12)
$k_{17}$	$(0,4-3) \cdot 10^2 \text{ л/моль} \cdot \text{сек}$	—	
$k_{18}$	$(0,5-4) \cdot 10 \text{ л/моль} \cdot \text{сек}$	—	
$k_{19}$	$(0,5-2) \cdot 10^2 \text{ л/моль} \cdot \text{сек}$	—	
$k_{20}$	$(0,4-9) \cdot 10^7 \text{ л/моль} \cdot \text{сек}$	—	Рассчитано из $k_8$ по величинам параметров $k_8/\sqrt{k_{20}}$ (9, 16)
$k_{21}$	$(0,3-2) \cdot 10^8 \text{ л/моль} \cdot \text{сек}$	—	Рассчитано по $k_{21} = \Phi \sqrt{k_{20}k_{22}}$ , для $5 \geq \Phi \geq 1$
$k_{22}$	$(0,2-0,4) \cdot 10^8 \text{ л/моль} \cdot \text{сек}$	(14, 15, 17)	—
$k_{23}$	$0-0,2 \cdot 10^4 \text{ л/моль} \cdot \text{сек}$	(18)	Принято, что $[RO_2]_{\text{max}} = 10^{-6} \text{ мол/л}$
$k_{24}$	$0-0,15 \cdot 10^4 \text{ л/моль} \cdot \text{сек}$	—	Принято несколько меньше $k_{23}$

концентраций  $R_2H$  обе кривые проходят через максимум. Максимальная скорость расходования  $R$  достигается в обоих случаях при  $\sim 5$  об. % этилбензола в смеси. После прохождения максимума скорость окисления  $R_1H$  (рис. 2б, 2) резко уменьшается (в  $> 2$  раза при изменении содержания  $R_2H$  от 5 до 12% в исходной смеси)\*. Максимум скорости расходования  $n$ -декана растет с ростом всех констант скоростей продолжения цепи радикалами  $R_1O_2\cdot$  и  $R_1O\cdot$  и с уменьшением констант скоростей перекрестной рекомбинации и индуцированного распада гидроперекиси  $n$ -децила.

Увеличение скорости разветвления цепи в зависимости от величины константы скорости может приводить как к увеличению, так и к уменьшению максимума из-за сильного увеличения скорости окисления  $n$ -декана в отсутствие добавок этилбензола. Зависимость скорости окисления этилбензола ( $R_2H$ ) при всех исследованных значениях констант проходит через максимум при разбавлении этилбензола  $n$ -деканом (рис. 3а). Однако лишь при учете реакций 6 и 7 передачи цепи максимум становится резким и сдвигается в сторону очень малых концентраций этилбензола (кривые 2 и 3). Кривая после максимума в этом случае направлена вогнутостью вниз, что соответствует экспериментальным данным. Почти ко-

\* Некоторое расхождение теоретической и экспериментальной кривых при содержании  $R_2H$  в смеси более 10 об. % объясняется, возможно, тем, что использованный в работе (1) хроматографический метод определения концентрации  $n$ -декана не позволял определять скорости расходования этого углеводорода, меньшие 0,2 мол. % в час.

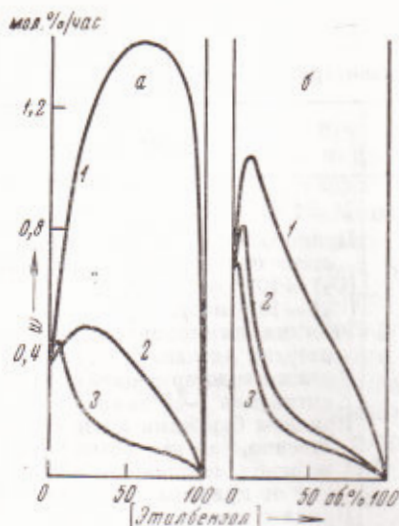


Рис. 2

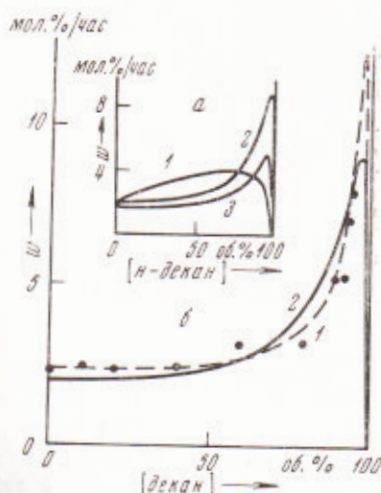


Рис. 3

Рис. 2. Зависимость скорости расходования  $R_2H$  от содержания  $R_2H$  в исходной смеси при следующих значениях констант. Для всех кривых рис. 2а:  $k_8 = 0,15 \cdot 10^2$ ,  $k_9 = 0,1 \cdot 10^3$ ,  $k_{13} = 0,1 \cdot 10^{-4}$ ,  $k_{14} = 0,2 \cdot 10^{-6}$ ,  $k_{17} = 0,3 \cdot 10^3$ ,  $k_{18} = 0,4 \cdot 10^2$ ,  $k_{21} = 0,6 \cdot 10^3$ ,  $k_{23} = 0,1 \cdot 10^3$ ,  $k_{24} = 0,5 \cdot 10^2$ , константы  $k_1 - k_5$ ,  $k_{11}$ ,  $k_{12}$ ,  $k_{15}$ ,  $k_{16}$ ,  $k_{19}$ ,  $k_{20}$ ,  $k_{22}$  даны в тексте. Для кривых: 1 —  $k_6 = 0$ ,  $k_7 = 0$ ,  $k_{10} = 0,15 \cdot 10^2$ ; 2 —  $k_6 = 0$ ,  $k_7 = 0$ ,  $k_{10} = 0,7 \cdot 10^2$ ; 3 —  $k_6 = 0,7 \cdot 10^6$ ,  $k_7 = 0,1 \cdot 10^3$ . Для всех кривых рис. 2б:  $k_7 = 0,1 \cdot 10^3$ ,  $k_8 = 0,25 \cdot 10^2$ ,  $k_9 = 0,15 \cdot 10^3$ ,  $k_{10} = 0,2 \cdot 10^2$ , константы  $k_1 - k_5$ ,  $k_{11} - k_{23}$  как на рис. 2а. Константа  $k_6$  имела различные значения: 1 —  $0,2 \cdot 10^8$ , 2 —  $0,7 \cdot 10^6$ , 3 —  $0,1 \cdot 10^7$ .

Рис. 3. Теоретические зависимости (а) скорости расходования  $R_2H$  от  $[R_1H]$  при следующих значениях констант: 1 — то же, что для 1 рис. 2а, 2 — то же, что для 2 рис. 2б, 3 — то же, что для 3 рис. 2а. Зависимости скорости окисления (б) этилбензола от содержания *n*-декана в смеси: 1 — экспериментальные данные работы (1), 2 — теоретический расчет (при тех же значениях констант, что для 2 рис. 3а)

личественное совпадение экспериментальной, полученной в (1), и теоретической кривых, приведенных на рис. 3, служит убедительным доказательством в пользу правильности выбранной схемы совместного окисления с включением реакций 6 и 7 передачи цепи.

Институт химической физики  
Академии наук СССР  
Москва

Поступило  
17 XII 1970

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> В. С. Рафикова, И. П. Скибида и др., ДАН, **182**, 357 (1968).
- <sup>2</sup> В. С. Рафикова, И. П. Скибида, З. К. Майзус, Нефтехимия, **10**, 672 (1970).
- <sup>3</sup> В. С. Рафикова, И. П. Скибида, З. К. Майзус, Изв. АН СССР, сер. хим., **1969**, № 6, 1360. <sup>4</sup> И. П. Скибида, З. К. Майзус, Н. М. Эмануэль, Нефтехимия, **4**, 82 (1964). <sup>5</sup> Л. Ю. Русин, Г. А. Фурман, Б. В. Павлов, Кинетика и катализ, **8**, 882 (1967). <sup>6</sup> F. M. Lewis, M. S. Matheson, J. Am. Chem. Soc., **71**, 747 (1949). <sup>7</sup> C. G. Oberberger, M. T. O'Shaughnessy, H. Shalit, J. Am. Chem. Soc., **71**, 2661 (1949). <sup>8</sup> G. A. Russel, J. Am. Chem. Soc., **78**, 1044 (1956). <sup>9</sup> А. Б. Гагарина, Кандидатская диссертация, ИХФ АН СССР, М., 1965. <sup>10</sup> E. Niki, Y. Kamiya, N. Ohta, Bull. Chem. Soc. Japan, **42**, 3220 (1969). <sup>11</sup> Н. М. Эмануэль, Е. Т. Денисов, З. К. Майзус, Ценные реакции окисления углеводородов в жидкой фазе, «Наука», 1965, стр. 100. <sup>12</sup> З. К. Майзус, Н. М. Эмануэль, В. Н. Яковлева, ДАН, **143**, 366 (1962). <sup>13</sup> В. Н. Кондратьев, Кинетика химических газовых реакций, М., Изд. АН СССР, 1958. <sup>14</sup> В. Ф. Цепалов, В. Я. Шляпникох, ДАН, **124**, 883 (1959); Кинетика и катализ, **6**, 870 (1962). <sup>15</sup> З. К. Майзус, И. П. Скибида, Н. М. Эмануэль, ДАН, **131**, 880 (1960). <sup>16</sup> А. А. Вичутинский, ДАН, **157**, 150 (1964). <sup>17</sup> J. A. Howard, K. U. Ingold, Canad. J. Chem., **44**, 1199 (1966). <sup>18</sup> З. К. Майзус, И. П. Скибида и др., Кинетика и катализ, **1**, 55 (1960).