

УДК 544.128

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

В. Л. РУБАЙЛО, А. Б. ГАГАРИНА, академик Н. М. ЭМАНУЭЛЬ

КИНЕТИЧЕСКИЕ УРАВНЕНИЯ РАСХОДОВАНИЯ ЦИКЛОГЕКСЕНА ПРИ АВТООКИСЛЕНИИ

В последнее время выполнен ряд работ, посвященных исследованию феноменологических закономерностей окисления углеводов (¹⁻⁴). Этому направлению исследований в области жидкофазного окисления уделяется недостаточное внимание. Анализ кинетики расходования углеводорода позволяет выявить особенности развития реакции во времени и исследовать механизм процесса на глубоких стадиях. Получение грунто-кинетических уравнений реакции имеет большое значение для практики, так как дает возможность выбирать оптимальные режимы проведения процесса с целью повышения выходов основных продуктов.

На примере окисления 1-фенилциклогексена, фенилацетилена, β -каротина, ацетата β -ионола (¹⁻⁴) было установлено, что кинетическое уравнение, описывающее расходование углеводорода, т. е. функция $[RH]=F(t)$ существенным образом определяется характером изменения скорости инициирования цепей — зависимостью $w_i=f(t)$. Кинетическое уравнение, связывающее скорость расходования углеводорода и скорость инициирования цепей в случае квадратичного обрыва имеет вид

$$-d[RH]/dt = k_2/\sqrt{k_6}[RH]\sqrt{w_i}, \quad (1)$$

где k_2 и k_6 — константы скорости реакции продолжения и обрыва цепей. Экспериментальное определение w_i в ходе процесса и установление вида функциональной зависимости $w_i=f([RH])$ дает возможность с использованием уравнения (1) описать кинетику расходования углеводорода.

В данной работе этот подход применен к исследованию кинетических закономерностей автоокисления циклогексена. На рис. 1 приведена кинетическая кривая уменьшения концентрации циклогексена (ЦГ, кривая 1) и изменение скорости инициирования цепей w_i (кривая 2) в процессе окисления (70°). Скорость инициирования определялась методом ингибиторов по периодам торможения (1,2-бис-(4'-диметиламинофенил)-1,2-дифталонлэтана) или по скорости расходования ингибитора (2,6-дитретбутилфенол). Ингибиторы вводились в окисляющийся углеводород в различные моменты времени по ходу реакции. Расходование ЦГ в процессе (рис. 1) описывается типичной S-образной зависимостью, означающей, что на ранних стадиях скорость реакции $W=-d[RH]/dt$ возрастает, достигает максимального значения (при $t=t_{\max}$) и далее уменьшается. Из сопоставления кривых 1 и 2 следует, что изменение скорости реакции во времени соответствует симбатное изменение скорости инициирования цепей, при этом время достижения $W_{\max}$ и $w_{i, \max}$ совпадают.

По характеру кривых 1 и 2 процесс можно разделить на стадии: автоускорения при $t < t_{\max}$ и замедления (при $t > t_{\max}$). Ускорение реакции в начальные моменты времени обусловлено участием гидроперекисей в реакции образования свободных радикалов. Являясь первичным продуктом окисления гидроперекись циклогексенила составляет определенную долю от количества израсходованного углеводорода, поэтому целесообразно было установить связь между w_i и $\Delta[RH]=[RH]_0-[RH]$. При небольшой гл-

бине превращения точность хроматографического определения величины $[RH]$ невелика, поэтому количество израсходованного циклогексена определялось также по поглощению кислорода. На рис. 2а представлена зависимость $\sqrt{w_i}$ от величин $\Delta[O_2]$ и $\Delta[RH]$. Видно, что имеет место соотношение

$$\sqrt{w_i} = \alpha \Delta[RH], \quad (2)$$

выполняющееся до определенной глубины превращения ($\sim 10\%$). Коэффициент пропорциональности равен $\alpha = 7,2 \cdot 10^{-4}$ (л/моль·сек) $^{1/2}$. Далее по ходу реакции это отношение нарушается. Зависимость (2) начинает выполняться при некоторой небольшой глубине превращения, $\Delta[RH]_{\min}$, когда скорость зарождения цепей становится меньше, чем скорость вырожденного разветвления цепей, т. е. $w_0 \ll \alpha^2 \Delta[RH]_{\min}^2$. После

Рис. 1. Кинетическая кривая расходования циклогексена (1) и изменение скорости инициирования цепей (2) в процессе автоокисления циклогексена при 70°

достижения максимальной скорости при $t > t_{\max}$ текущая концентрация циклогексена и скорость инициирования цепей связаны зависимостью

$$w_i = \beta [RH], \quad (3)$$

как это следует из рис. 2б, где β — коэффициент пропорциональности, равный $\beta = 1,4 \cdot 10^{-7}$ сек $^{-1}$.

С учетом найденных соотношений (2) и (3) дифференциальное уравнение (1) для скорости расходования ЦГ приобретает вид:

$$\begin{aligned} -d[RH]/dt &= k_2/\sqrt{k_6} [RH] \alpha ([RH]_0 - [RH]) \quad \text{при } t < t_{\max}, \\ -d[RH]/dt &= k_2/\sqrt{k_6} [RH]^{1/2} \sqrt{\beta} \quad \text{при } t > t_{\max}. \end{aligned}$$

Интегрирование этих уравнений приводит к зависимости

$$\ln \{ ([RH]_0 - [RH]) / [RH] \} = c_1 [RH]_0 t + C_1, \quad (4)$$

$$1/\sqrt{[RH]} = c_2 t + C_2, \quad (5)$$

где $c_1 = \alpha k_2 / \sqrt{k_6}$ и $c_2 = \sqrt{\beta} k_2 / \sqrt{k_6}$ — параметры, C_1 и C_2 — постоянные интегрирования.

Соответствующие анаморфозы кинетической кривой расходования углеводорода приведены на рис. 3. Видно, что кинетические уравнения (4) и (5) хорошо описывают расходование ЦГ во всем интервале времени реакции. Из наклона прямой рис. 3а в соответствии с уравнением (4) определен кинетический параметр $k_2/\sqrt{k_6} = (8,7 \pm 0,5) \cdot 10^{-3}$ (л/моль·сек) $^{1/2}$.

Установленные экспериментально соотношения между величиной w_i и текущей концентрацией углеводорода $w_i = f([RH])$ имеет характер формальных зависимостей, однако они отражают в неявном виде вполне определенную связь между величиной и концентрацией промежуточных продуктов, участвующих в образовании свободных радикалов.

В работе (5) была детально проанализирована роль перекисных соединений в развитии процесса автоокисления циклогексена. На начальных стадиях свободные радикалы образуются в реакции $2ROOH \xrightarrow{k_3} RO_2^* + H_2O + RO^*$, в соответствии с которой имеет место зависимость

$$\sqrt{w_i} = \sqrt{k_3} [ROOH]. \quad (2')$$

Гидроперекись циклогексенила образуется в одном из параллельных путей окисления циклогексена, а именно в реакции $\text{RO}_2^* + \text{RH} \xrightarrow{k_2'} \text{ROOH} + \text{R}^*$; в области выполнения зависимости (2) концентрация гидроперекиси пропорциональна количеству израсходованного углеводорода и равна $[\text{ROOH}]/\Delta[\text{RH}] = 0,7$.

Условие сохранения постоянства этого отношения может быть получено при сопоставлении скорости расходования углеводорода (уравнение (1)) и накопления гидроперекиси $d[\text{ROOH}]/dt = k_2' \sqrt{k_3} [\text{RH}] \sqrt{w_i} - W_{\text{расх}}$,

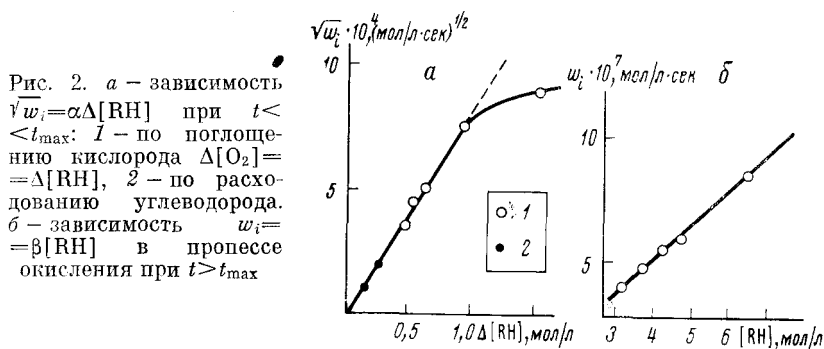
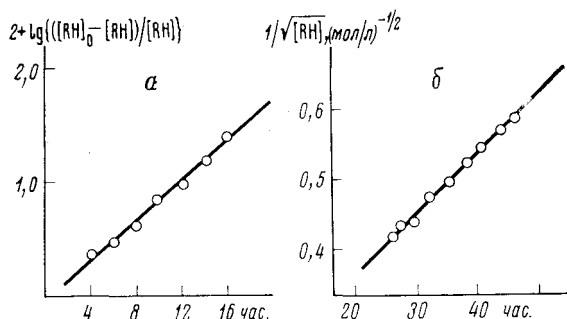


Рис. 3. Анаморфозы кинетической кривой расходования циклогексена на стадии автоускорения (а) и после достижения максимальной скорости окисления (б)



где k_2' — константа скорости взаимодействия пероксирадикалов с $\alpha\text{-C-H}$ связью циклогексена, $W_{\text{расх}}$ — суммарная скорость расходования гидроперекиси. Если расходование ГП незначительно по сравнению со скоростью ее образования, то

$$d[\text{ROOH}]/d[\text{RH}] = [\text{ROOH}]/\Delta[\text{RH}] = k_2'/k_2 = \text{const.}$$

Это отношение определяет область применимости уравнения (4) для описания кинетики расходования ЦГ на стадии автоускорения, при этом очевидно, что зависимость (2) и (2') эквивалентны. В уравнении (4) кинетические параметры равны $\alpha = \sqrt{k_3} \cdot k_2'/k_2$ и $c_1 = k_2' \sqrt{k_3}/\sqrt{k_6}$.

Ранее было установлено (5), что гидроперекись циклогексенила на глубоких стадиях окисления углеводорода претерпевает цепные окислительные превращения с образованием полиперекисных соединений малоактивных в иницировании свободных радикалов. Уравнение для изменения концентрации ГП имеет вид:

$$d[\text{ROOH}]/dt = k_2' [\text{RO}_2^*] [\text{RH}] - k_4 [\text{RO}_2^*] [\text{ROOH}].$$

В ходе окисления ЦГ при $t > t_{\text{max}}$ выполняется соотношение $[\text{ROOH}]/[\text{RH}] = \text{const}$, которое означает, что устанавливается кинетически равновесная концентрация гидроперекиси $d[\text{ROOH}]/dt = 0$ и $[\text{ROOH}] = k_4/k_2' [\text{RH}]$ (6). В этом временном интервале ($t > t_{\text{max}}$) в иницировании цепей участвуют димеры гидроперекиси, связанные водородной связью, поэ-

тому имеет место зависимость

$$w_i = k_3' [\text{ROOH}], \quad (3')$$

где k_3' — эффективная константа ⁽⁷⁾. Поскольку концентрации $[\text{ROOH}]$ и $[\text{RH}]$ связаны соотношением ⁽⁶⁾, то зависимости (3) и (3') эквивалентны и в уравнении (5) параметры равны: $\beta = k_3' \cdot k_2' / k_4$ и $c_2 = k_2 \sqrt{k_3' k_2' / k_4 k_6}$.

Таким образом, в результате проведенного кинетического анализа получены кинетические уравнения, описывающие расходование углеводорода на протяжении всего процесса. В начальные моменты времени справедливо уравнение автокаталитического типа, кинетический закон расходования циклогексена после достижения максимальной скорости обусловлен установлением кинетически равновесной концентрации гидроперекиси циклогексенила.

Институт химической физики
Академии наук СССР
Москва

Поступило
11 VII 1975

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ В. Л. Рубайло, А. Б. Гагарина, Н. М. Эмануэль, ДАН, т. 243, 151 (1973).
² А. Б. Гагарина, О. Т. Касаткина, Н. М. Эмануэль, ДАН, т. 195, 387 (1970). ³ Т. Д. Некипелова, А. Б. Гагарина, Н. М. Эмануэль, ДАН, т. 197, 865 (1974). ⁴ Н. М. Евтеева, А. Б. Гагарина, Н. М. Эмануэль, ДАН, т. 224, № 2 (1975). ⁵ В. Л. Рубайло, А. Б. Гагарина, Н. М. Эмануэль, ДАН, т. 224, № 4 (1975). ⁶ Е. Т. Денисов, Изв. АН СССР, ОХН, № 12, 2100 (1959). ⁷ Е. Т. Денисов, ЖФХ, т. 38, 2085 (1964).