

УДК 541.124.7

КРИТИЧЕСКИЕ ЯВЛЕНИЯ В ЦЕПНЫХ ВЫРОЖДЕННО-РАЗВЕТВЛЕННЫХ РЕАКЦИЯХ

Н. М. Эмануэль и А. Б. Гагарина

ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение	619
II. Кинетические уравнения цепной вырожденно-разветвленной реакции при линейном обрыве цепей и нецепном расходовании промежуточного продукта	621
III. Критические явления при газофазном окислении углеводородов	629
IV. Явление критической концентрации ингибиторов в реакциях жидкофазного окисления углеводородов в периодических процессах	632
V. Явление критической концентрации ингибиторов при непрерывном окислении углеводородов в реакторах идеального смешения (открытые системы)	647

I. ВВЕДЕНИЕ

Предельные (критические) явления представляют собою наиболее яркую и характерную особенность цепных разветвленных реакций. Качественно эти явления выражаются в резком изменении скорости реакции при определенных (предельных или критических) значениях внешних параметров (давление, температура, диаметр сосуда и др.). Сущность критических явлений была объяснена теорией разветвленных цепей Н. Н. Семенова и подтверждена в большом числе экспериментальных работ советских и зарубежных ученых. Пределы цепной автокаталитической реакции — это определенные граничные условия, при которых становится возможным или невозможным увеличение концентрации активных центров, ведущих испы превращения. В реакциях цепного воспламенения эти условия представляют собою равенство скоростей элементарных процессов разветвления и обрыва цепи. При изучении реакций цепного воспламенения водорода, фосфора и др. были открыты многочисленные предельные явления (критическое давление, температура, диаметр сосуда) и изучено влияние на них различных факторов, таких как обработка стенок сосуда, действие инертных газов и активных добавок.

Наряду с цепными разветвленными реакциями, развитие которых при давлении выше критического связано с воспламенением реагирующей смеси, известны медленные автоускоряющиеся реакции. К числу таких процессов принадлежит окисление углеводородов и других органических веществ в газовой и жидкой фазах.

Эти медленные автоускоряющиеся процессы были названы Семеновым цепными реакциями с вырожденным разветвлением (или реакциями вырожденного цепного взрыва)^{1, 2}.

Особенности медленного окисления, согласно теории вырожденного разветвления, объясняются тем, что в ходе таких реакций радикалы участвуют только в элементарных реакциях продолжения и обрыва цепи, т. е., что основная цепь «развивается с обычной скоростью (очень быстро)

и не сопровождается разветвлением в обычно принятом нами смысле². Однако в первичной неразветвленной цепи образуется промежуточный, сравнительно устойчивый продукт реакции, который, превращаясь независимым путем (распад, окисление), приводит к образованию радикалов, т. е. появлению вторичных цепей.

«Формально эти вторичные цепи мы можем считать разветвлениями первичной цепи, хотя появление цепи «вырожденного разветвления» может произойти спустя весьма значительный промежуток времени после гибели первичной цепи».

При таком механизме увеличения числа цепей процесс развивается нестационарно:

$$w = \frac{vn_0(k_1 + k_2)}{\varphi} (e^{\varphi t} - 1)$$

где w — скорость реакции, v — длина неразветвленной цепи, n_0 — скорость зарождения цепей, $\varphi = k_2(v-1) - k_1 = \frac{v\delta - 1}{\theta}$ — фактор автоускорения реакции; k_2 и k_1 — соответственно константы скорости распада промежуточного продукта на радикалы и на стабильные соединения. Величина

$$\delta = \frac{k_2}{k_2 + k_1}$$

представляет собою вероятность образования цепи при участии стабильного промежуточного продукта, $\theta = \frac{1}{k_2 + k_1}$ — среднее время жизни этого соединения в реакции.

Величина фактора автоускорения определяется небольшой скоростью распада промежуточного продукта на радикалы, поэтому превращение исходных веществ медленно ускоряется во времени.

Определяющая роль стабильных промежуточных продуктов в протекании медленных автоускоряющихся цепных реакций в настоящее время подтверждена большим количеством экспериментальных данных. Анализ кинетических уравнений³⁻⁶, а также экспериментальные данные показывают, что особенности реакций этого класса определяются как характером путей превращения промежуточного продукта (радикальный, молекулярный, цепной), так и типом обрыва цепей (линейный, квадратичный).

При изменении внешних условий, в которых протекает реакция (диаметр сосуда, давление смеси, концентрация ингибитора), фактор автоускорения $\varphi = \frac{v\delta - 1}{\theta}$ цепной вырожденно-разветвленной реакции может

быть положительным (при $v\delta > 1$) или отрицательным (при $v\delta < 1$). Поэтому в медленных нестационарных цепных реакциях так же, как и при цепном воспламенении, должны наблюдаться предельные явления, если выполняется условие $v\delta = 1$ ^{1, 2, 7-9}.

В реакциях, протекающих в газовой фазе, гибель цепей происходит при соударении активных центров с поверхностью реакционного сосуда, и скорость обрыва цепи пропорциональна концентрации радикалов (линейный обрыв). В этом случае длина цепи v зависит от величины диаметра, состояния поверхности реакционного сосуда, давления реагирующей смеси.

Существование критического диаметра сосуда и критического давления при окислении углеводородов в газовой фазе было показано экспериментально¹⁰⁻¹³.

В жидкой фазе, в силу большой плотности вещества, диффузия активных центров к стенкам реакционного сосуда затруднена, и обрыв цепей происходит при рекомбинации радикалов (квадратичный обрыв цепей).

При квадратичной рекомбинации радикалов длина цепи не зависит от каких-либо внешних параметров. Линейный обрыв цепей в жидкой фазе имеет место в присутствии соединений класса фенолов, нафтолов, аминов и др., имеющих слабосвязанный атом Н в окси-(—OH) или амино-(—NH₂) группах. Активные радикалы, с помощью которых осуществляется цепное превращение исходных веществ, реагируют с этими соединениями и заменяются на соответствующие фенокси- или имино-радикалы, неспособные к продолжению цепи и, таким образом, цепь обрывается.

Если скорость обрыва цепей на ингибиторе больше скорости квадратичной рекомбинации радикалов, то длина цепи уменьшается, и в реакции окисления появляются периоды индукции.

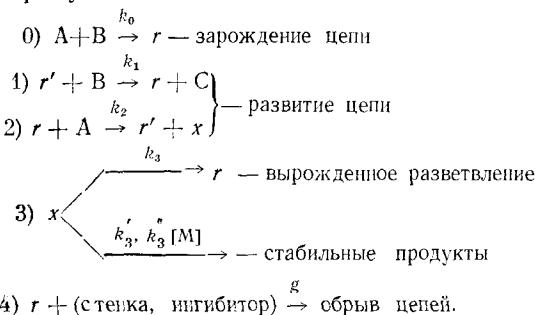
При различных концентрациях ингибитора процесс окисления в периоде индукции может быть стационарным ($\varphi < 0$) или развивается с автоускорением ($\varphi > 0$) в зависимости от длины цепи.

В последнее время существование критических концентраций ингибиторов, при которых происходит резкое изменение периодов индукции в процессе окисления углеводородов в жидкой фазе, было показано экспериментально^{14, 15}.

В настоящем обзоре рассматривается вопрос о предельных (критических) явлениях, которые имеют место в реакциях с вырожденным разветвлением цепей при нецепном расходовании промежуточного продукта и линейном обрыве цепей.

II. КИНЕТИЧЕСКИЕ УРАВНЕНИЯ ЦЕПНОЙ ВЫРОЖДЕННО-РАЗВЕТВЛЕННОЙ РЕАКЦИИ ПРИ ЛИНЕЙНОМ ОБРЫВЕ ЦЕПЕЙ И НЕЦЕПНОМ РАСХОДОВАНИИ ПРОМЕЖУТОЧНОГО ПРОДУКТА

Принципиальная схема цепной вырожденно-разветвленной реакции включает следующие элементарные реакции радикалов r и стабильных промежуточных продуктов x :



В соответствии с этой схемой изменение концентрации радикалов r и промежуточного продукта x в ходе реакции описывается уравнениями:

$$\frac{dr}{dt} = w_0 + k_3 x - gr \quad (1)$$

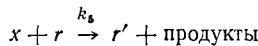
$$\frac{dx}{dt} = ar - kx \quad (2)$$

Зарождение цепей происходит в реакциях насыщенных молекул исходных веществ очень медленно со скоростью $w_0 = k_0[A][B]$.

Радикалы r и r' , возникающие в системе, ведут цепи превращений, в которых образуется промежуточный продукт x . Длина цепи равна $v = -a/g$; $a = k_2 [A]$ и g — соответственно кинетические коэффициенты продолжения и обрыва цепи. Промежуточный продукт x в ходе реакции может претерпевать различные превращения. Распад продукта x на радикалы (или другая реакция) приводит к увеличению скорости образования активных центров, т. е. к автоускорению процесса; величина k_3 — эффективная константа скорости разложения промежуточного продукта по этому направлению.

Промежуточный продукт может распадаться или вступать в реакцию с какой-либо другой молекулой M с образованием стабильных валентнонасыщенных соединений; k_3' и $k_3''[M]$ — эффективные константы скоростей этих процессов. Величина $k = k_3 + k_3' + k_3''[M]$ представляет собою суммарную константу скорости расходования промежуточного продукта по различным направлениям.

В реакциях окисления промежуточный продукт может расходоваться также цепным путем



Скорость этого процесса зависит от концентрации промежуточного продукта и радикалов. На начальных стадиях превращения, когда концентрации x и r невелики, скорость цепного расходования промежуточного продукта $w_4 = k_4xr$ мала, и в рассматриваемой выше схеме не учитывается. Система уравнений (1), (2) имеет решения:

$$r = \frac{\omega_0}{(ak_3 - gk)} \left[\frac{(k\lambda_2 + gk - ak_3)}{(\lambda_2 - \lambda_1)} e^{\lambda_1 t} - \frac{(k\lambda_1 + gk - ak_3)}{(\lambda_2 - \lambda_1)} e^{\lambda_2 t} - k \right] \quad (3)$$

$$x = \frac{aw_0}{(ak_3 - gk)} \left[\frac{\lambda_2}{(\lambda_2 - \lambda_1)} e^{\lambda_1 t} - \frac{\lambda_1}{(\lambda_2 - \lambda_1)} e^{\lambda_2 t} - 1 \right], \quad (4)$$

где λ_1 и λ_2 — корни характеристического уравнения $\lambda^2 + (g+k)\lambda - (ak_3 - gk) = 0$ этой системы;

$$\lambda_{1,2} = \frac{(g+k)}{2} \left(\pm \sqrt{1 + \frac{4(k_3 v - k)}{(g+k)(1+k/g)}} - 1 \right)$$

Если выполняется неравенство

$$(k_3 v - k) \ll (g+k)(1+k/g), \quad (5)$$

то показатели экспонент равны

$$\lambda_1 = \frac{(k_3 v - k)}{(1+k/g)}, \quad \lambda_2 = -(g+k)$$

Неравенство (5) может выполняться при $g \gg k$ и $g \ll k$.

Величина $1/g = \tau_r$ представляет собою среднее время жизни радикала r , а $1/k = \Theta$ — среднее время жизни промежуточного продукта x . Очевидно, что при вырожденном разветвлении цепей время жизни стабильного промежуточного продукта должно быть гораздо больше, чем время жизни радикала $\Theta \gg \tau_r$, т. е. $g \gg k$. Обозначим $\varphi = k_3 v - k$. При $g \gg k$ показатели экспонент равны $\lambda_1 = \varphi$, $\lambda_2 = -g$, и решения системы уравнений (1), (2) имеют вид:

$$r = \frac{w_0 k_3 v}{g \varphi} \left(e^{\varphi t} - \frac{k}{k_3 v} \right) - \frac{w_0}{g} e^{-gt} = \frac{w_0 k_3 v}{g \varphi} \left(e^{\varphi t} - \frac{k}{k_3 v} \right) \text{ при } t \approx 1/g \quad (6)$$

$$x = \frac{v w_0}{\varphi} (e^{\varphi t} - 1) + \frac{v w_0}{g} e^{-gt} = \frac{v w_0}{\varphi} (e^{\varphi t} - 1) \text{ при } t \approx 1/g \quad (7)$$

Видно, что решения (6) и (7) имеют место в том случае, когда $dr/dt = 0$, т. е., если концентрацию радикалов можно считать квазистационарной.

Неравенство (5) представляет собою условие квазистационарности либо в отношении концентрации радикалов ($dr/dt = 0$), когда $g \gg k$, либо для концентрации промежуточного продукта, когда время его жизни θ в реакции гораздо меньше времени жизни радикалов τ_r , т. е. $g \ll k$.

Очевидно, что последний случай может иметь место в разветвленных цепных реакциях*. Неравенство (5) может выполняться при любом соотношении между кинетическими константами a , k_3 , g , k , если система находится близко к пределу, когда $k_3 v \rightarrow k$, т. е. $\lambda_1 \rightarrow 0$. Однако оно может выполняться и в том случае, если система находится далеко от предела, когда $k_3 v > k$. Этот случай для вырожденного разветвления цепей рассмотрен в работе³.

При вырожденном разветвлении цепей ($g \gg k$) условие квазистационарности по концентрации радикалов представляет собою неравенство

$$k_3 v - k \ll g \text{ или } k_3 v \ll g,$$

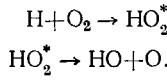
если реагирующая система находится далеко от предела, когда $k_3 v > k$. Это неравенство можно представить³ в виде:

$$v \ll \frac{\theta}{\tau_r} \text{ или } v \ll \sqrt{\frac{\theta}{\tau_{3B}}} \quad (5')$$

где $\tau_{3B} = 1/a$ — время жизни радикала в реакции продолжения цепи. Если $\tau_r \ll 1$ сек., а $\theta \approx 10^3 - 10^6$ сек., что отвечает среднему времени жизни стабильных промежуточных продуктов — альдегидов, гидроперекисей — в реакциях автоокисления углеводородов, то условие (5') справедливо при длине цепи $v = 10^3 - 10^6$ звеньев.

* В последнее время получены новые данные о механизме разветвления цепей в реакциях цепного воспламенения¹⁶. Эти данные свидетельствуют о том, что увеличение числа активных центров в цепных разветвленных реакциях происходит в результате превращения возбужденных насыщенных молекул x^* , которые образуются в сильно экзотермичной стадии развития цепи и сопротивляют теплоту реакции в виде возбуждения колебательных и вращательных степеней свободы.

Например, разветвление цепи при окислении водорода происходит в реакциях



При $k \gg g$ и условии (5) концентрацию x^* можно считать квазистационарной, и система уравнений (1), (2) эквивалентна уравнению

$$\frac{dr}{dt} = w_0 + (a\delta^* - g)r = w_0 + (f - g)r,$$

где δ^* — вероятность образования радикалов из возбужденной молекулы x^* , $f = a\delta^* -$ кинетический коэффициент разветвления цепи.

В реакциях автоокисления углеводоров длина цепи v гораздо меньше этой величины.

В дальнейшем при анализе кинетических уравнений вырожденно-разветвленных цепных реакций предполагается, что условие квазистационарности для концентрации радикалов выполняется.

1. Предельное условие цепной вырожденно-разветвленной реакции

Из уравнений (3) и (4), (6) и (7) видно, что концентрации радикалов r и продукта реакции x растут во времени, т. е. процесс развивается с автоускорением, в том случае, если $k_3v > k$ ($\lambda_1 > 0$, $\varphi > 0$).

При $k_3v < k$ ($\varphi < 0$, $\lambda_1 < 0$) через некоторое время $t \approx \frac{1}{|\varphi|}$ концентрации x и r , и следовательно скорость реакции — $dA/dt = ar$, становятся постоянными

$$r \rightarrow \frac{w_0 k}{g |\varphi|} \quad (8)$$

$$x \rightarrow \frac{vw_0}{|\varphi|} \quad (9)$$

Возможность перехода цепной вырожденно-разветвленной реакции в «вырожденно-неразветвленную стадию» при достижении предельных условий была показана в работе³.

Равенство $k_3v = k$ является условием перехода от автоускоренного режима процесса к стационарному. Величина $\delta = k_3/k$ есть не что иное, как «вероятность создать... цепь при участии одной молекулы промежуточного продукта, т. е. величина, формально совпадающая с прежней δ , определяющая вероятность разветвления цепи на данном ее звене»².

Таким образом, если в цепной реакции стабильный промежуточный продукт приводит к образованию активных центров, то предельным условием, при котором такая реакция будет развиваться с автоускорением, является равенство $v\delta = 1$, когда v молекул промежуточного продукта, образующихся в первичной цепи, при своем дальнейшем превращении создают одну вторичную цепь.

Поскольку $v = 1/\beta$, то предельное условие представляет собою равенство вероятности обрыва (β) и вероятности вырожденного разветвления цепи $\beta = \delta$.

2. Фактор автоускорения в цепной вырожденно-разветвленной реакции и переход через предельные значения параметров

Фактор автоускорения в цепной вырожденно-разветвленной реакции представляет собою разность кинетических коэффициентов k_3v и k . Эти величины характеризуют скорость образования промежуточного продукта в тех цепях, которые возникли при его распаде на радикалы ($k_3x \cdot v$) и общую скорость расходования промежуточного продукта в реакции (kx).

$$\varphi = k_3v - k = k_3v(1 - 1/v\delta)$$

Выражение для φ можно представить в виде

$$\varphi = k_3v(1 - v_{kp}/v) = k_3v\psi, \quad (10)$$

где $\psi = 1 - v_{kp}/v$, $v_{kp} = 1/\delta$ — длина цепи, при которой фактор автоускорения равен нулю.

При окислении углеводоров в жидкой фазе длину цепи можно изменять добавками ингибиторов InH:

$$v = k_2 [RH]/k_i [InH],$$

где k_2 и k_i соответственно константы скорости реакций радикалов RO[·], с углеводородом RH и ингибитором. В этом случае величина ψ равна $\psi = 1 - [InH]_{kp}/[InH]$.

При окислении углеводоров в газовой фазе обрыв цепей происходит на поверхности реакционного сосуда. Константа скорости обрыва цепи g зависит от диаметра сосуда (кинетическая область) и давления смеси и диаметра (диффузационная область обрыва цепей).

В реакциях, протекающих в газовой фазе, скорость продолжения цепи зависит от давления смеси, поскольку $a = k_2[RH] = k_2 N \gamma p$, где N — число частиц при давлении $p = 1$ мм рт. ст. и температуре реакционного сосуда, γ — мольная доля исходного вещества в газовой смеси, p — общее давление реагирующей смеси.

Если обрыв цепей определяется вероятностью захвата радикалов поверхностью реакционного сосуда ($\epsilon_r < 1$, кинетическая область обрыва цепей), то величина g равна

$$g = \epsilon_r u_r / d$$

где u — средняя скорость теплового движения частицы, d — диаметр сосуда. Длина цепи при окислении в газовой фазе зависит от давления смеси и диаметра сосуда

$$v = a/g = \frac{k_2 N \gamma}{u_r \epsilon_r} p d$$

В этом случае $\psi = 1 - p_{kp}/p$ при изменении давления смеси в сосуде с данным диаметром и $\psi = 1 - d_{kp}/d$ при изменении диаметра сосуда и постоянном давлении.

Из выражения (10) следует, что величина фактора автоускорения при вырожденном разветвлении цепей определяется константой скорости распада промежуточного продукта на радикалы (k_3) длиной цепи v и зависит от величины ψ , которая характеризует, насколько далеко от предела находится реагирующая система при данных условиях эксперимента (например, насколько концентрация ингибитора [InH] меньше или давление смеси p выше (при $\psi > 0$) соответствующих предельных значений).

В цепной разветвленной реакции фактор автоускорения равен разности кинетических коэффициентов разветвления цепи f и обрыва цепи g

$$\Phi_{разв} = f - g = f(1 - f/g) = f\psi.$$

При окислении водорода над нижним пределом в кинетической области обрыва цепей ($\epsilon < 1$) фактор автоускорения равен

$$\Phi_{разв} = 2a_2(1 - p_{kp}/p) = 2a_2\psi, \quad (11)$$

где $\psi = 1 - p_{kp}/p$, $f = 2k_2[O_2] = 2a_2$, k_2 — константа скорости реакции разветвления цепи $H + O_2 \xrightarrow{k_2} HO^{\cdot} + \cdot O$. Из выражений (10) и (11) видно, что факторы автоускорения разветвленной и вырожденно-разветвленной реакций пропорциональны константе скорости (a_2 , k_3) процесса, в котором происходит увеличение числа активных центров.

В разветвленных цепных реакциях увеличение числа активных центров определяется быстрыми реакциями радикалов с насыщенными молекулами. В таких процессах переход от медленной стационарной реакции, протекающей с ничтожно малой скоростью зарождения цепей, (при $\varphi < 0$) к быстрому автоускоряющемуся процессу (при $\varphi > 0$) является очень резким при незначительном отклонении внешних параметров от критической величины, т. е. при очень небольшом значении ψ .

Расходование исходных веществ при цепном воспламенении водорода описывается следующими формулами :

$$\Delta(O_2) = \frac{n_0}{4a_2\psi} e^{\varphi t} \text{ при } \varphi > 0 \text{ и } t > \frac{1}{\varphi}$$

$$\Delta(O_2) = n_0 t \left(1 + \frac{1}{2|\psi|} \right) \text{ при } \varphi < 0,$$

где $\Delta(O_2) = (O_2)_0 - (O_2)t$.

При $\varphi > 0$ время t_1 , в течение которого кислород израсходуется на величину $\Delta(O_2)$, равно

$$t_1 = \frac{2,3 \lg A}{\varphi} = \frac{2,3 \lg A}{f\psi} \quad (12)$$

В этом выражении

$$\varphi = 2a_2\psi = f\psi, \quad A = \frac{4a_2\psi^2 \Delta(O_2)}{n_0}$$

При $\varphi < 0$ время t_2 , в течение которого концентрация кислорода уменьшится на величину $\Delta(O_2)$, равно

$$t_2 = \frac{\Delta(O_2) \cdot 2|\psi|}{n_0 \cdot (1+2|\psi|)} \quad (13)$$

Отношение t_2/t_1 определяет, во сколько раз увеличивается время израсходования исходных веществ до определенной глубины $\Delta(O_2)$, при переходе от $\varphi > 0$ к $\varphi < 0$:

$$t_2/t_1 = C \frac{f}{n_0}, \quad (14)$$

где

$$C = \frac{\Delta(O_2)\psi^2}{1,15(1+2|\psi|)\lg A}$$

В стехиометрической смеси водорода с кислородом⁹ при $T = 800^\circ\text{K}$ и $p_{\text{кр}} = 7,6 \text{ мм рт. ст.}$ величина $a_2 = 3,1 \cdot 10^2 \text{ сек.}^{-1}$. При давлении $p_1 = 1,1 p_{\text{кр}}$ т. е. при $\psi = 0,1$, фактор автоускорения равен $\varphi_{\text{разв}} = 6,2 \cdot 10^1 \text{ сек.}^{-1}$ и время израсходования кислорода на 10%, согласно формуле (12) равно $t_1 = 0,2 \text{ сек.}$ При давлении $p_1 = 0,9 p_{\text{кр}}$ ($\psi = -0,1$) время $t_2 = 3 \cdot 10^3 \text{ сек.}^*$

Таким образом, время реакции при изменении давления на 20% от $1,1 p_{\text{кр}}$ до $0,9 p_{\text{кр}}$ увеличивается в $t_2/t_1 = 1,5 \cdot 10^4$ раз.

При вырожденном разветвлении цепей автоускорение реакции определяется скоростью образования первичных радикалов из молекулярных промежуточных веществ.

В реакциях окисления углеводородов константа скорости распада гидроперекиси на радикалы равна $k_3 = 10^{-3} - 10^{-6} \text{ сек.}^{-1}$, поэтому фактор

* Константа скорости зарождения цепей в реакции окисления водорода⁹ равна $k_0 \approx 10^{-22}$ при $T = 800^\circ\text{K}$. При $p = 7,6 \text{ мм рт. ст.}$ для стехиометрической смеси O_2 и H_2 скорость зарождения равна $n_0 = 10^{-22} (H_2)(O_2) = 3,0 \cdot 10^{-10} \text{ м/l} \cdot \text{сек.}$

автоускорения в этих реакциях на много порядков меньше, чем $\varphi_{\text{разв}}$ достаточно далеко от предела ($\psi \rightarrow 1$) и тем более вблизи предела ($\psi \rightarrow 0$). Это обстоятельство является причиной медленного нарастания скорости вырожденно-разветвленной цепной реакции и менее резкого перехода через предельные значения внешних параметров.

«Еще задолго до приближения к критическим условиям нарастание скорости идет так медленно, что нам трудно фиксировать резкость перехода от полного отсутствия реакции при $\delta - \beta < 0$ к автоускорению при $\delta - \beta > 0$.¹

Изменение времени реакции при переходе через предельные значения параметров в случае вырожденного разветвления цепей может быть проанализировано аналогично тому, как это было рассмотрено для разветвленной цепной реакции окисления водорода. Исходные вещества в целом процессе расходуются со скоростью

$$-d[\text{RH}]/dt = ar,$$

где $a = k_2[\text{RH}]$, k_2 — константа скорости продолжения цепи. Если реакция развивается с автоускорением ($\varphi > 0$), то, согласно уравнению (6), через некоторое время $t \approx \frac{1}{\varphi}$ изменение концентрации радикалов описывается уравнением

$$r = \frac{w_0}{g\psi} e^{\varphi t}$$

В этом случае интегрирование уравнения для расходования углеводорода при начальных условиях $[\text{RH}] = [\text{RH}]_0$ при $t=0$ приводит к выражению

$$\Delta[\text{RH}] = \frac{w_0}{k_3\psi^2} (e^{\varphi t} - 1),$$

которое справедливо при небольших процентах превращения исходных веществ.

Отсюда время израсходования исходных веществ на $\Delta[\text{RH}]$ в автоускоряющемся процессе равно

$$t_1 = \frac{2,3 \lg A}{\varphi} = \frac{2,3 \delta(1-\psi) \lg A}{k_3\psi}, \quad (12')$$

где

$$A = \frac{\Delta[\text{RH}] \cdot k_3\psi^2}{w_0} + 1$$

и согласно выражению (10)

$$v_{\varphi>0} = \frac{w_0(1+|\psi|)}{\delta(1-\psi)}$$

При стационарном режиме процесса ($\varphi < 0$) изменение концентрации радикалов описывается уравнением (8). В этом случае величина $\Delta[\text{RH}]$ увеличивается во времени согласно уравнению

$$\Delta[\text{RH}] = \frac{w_0(1+|\psi|) v_{\varphi<0}}{|\psi|} t_2$$

и t_2 — время израсходования исходных веществ на $\Delta[\text{RH}]$ при стационарном режиме процесса равно

$$t_2 = \frac{\Delta[\text{RH}] \cdot \delta |\psi|}{w_0}, \quad (13')$$

где $v_{\varphi<0} = 1/\delta(1+|\psi|)$ согласно формуле (10).

Изменение времени реакции при переходе через $\varphi=0$ определяется отношением

$$t_2/t_1 = C \frac{k_3}{w_0}, \quad (14')$$

где

$$C = \frac{\psi^2 \Delta [\text{RH}]}{(1 - |\psi|) 2,3 \lg A}$$

Формулы (12) и (12'), (13) и (13'), (14) и (14') для зависимости времени реакции от кинетических констант при разветвлении и вырожденном разветвлении цепей аналогичны друг другу.

Из формул (14) и (14') следует, что резкость изменения времени реакции при переходе от автоускоренного режима к стационарному зависит от соотношения между константой скорости разветвления цепей f (или вырожденного разветвления k_3) и скоростью зарождения цепей $n_0(w_0)$.

ТАБЛИЦА I

Характеристика резкости перехода через предельные значения параметров в цепной разветвленной и вырожденно-разветвленной реакциях

	Константа скорости f или k_3 , сек. ⁻¹	f/n_0 и k_3/w_0	t_1	t_2	t_2/t_1
Окисление водорода	$6,2 \cdot 10^2$	$2 \cdot 10^{12}$	0,2 сек.	$3 \cdot 10^1$ сек.	$1,5 \cdot 10^4$
Вырожденно-разветвленная реакция	$3 \cdot 10^{-2}$	10^8	1,32 час.	55 час.	40
	$3 \cdot 10^{-3}$	10^7	7,5 »	55 »	7
	$3 \cdot 10^{-4}$	10^6	26 »	55 »	2
	$3 \cdot 10^{-5}$	10^5	46 »	55 »	1,2
	$3 \cdot 10^{-6}$	10^4	50 »	55 »	1,1

В табл. I приведены для сравнения значения t_1 , t_2 и t_2/t_1 при окислении водорода и рассчитанные по формулам (12'), (13') и (14') значения этих величин для реакций с вырожденным разветвлением цепей при различной величине константы скорости распада промежуточного продукта на радикалы.

В табл. I t_1 и t_2 — время израсходования исходных веществ на 10 мол. % соответственно при $\psi=0,1$ и $\psi=-0,1$, скорость зарождения цепей $w_0=3 \cdot 10^{-10}$ моль/л·сек, $\delta=1$, концентрация исходных веществ $[\text{RH}]_0=2 \cdot 10^{-3}$ моль/л (в газовой фазе эта концентрация отвечает 100 мм рт. ст. при $t=423^\circ$).

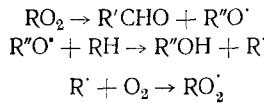
Из расчетов следует, что в медленных нестационарных реакциях достаточно резкий переход через $\varphi=0$ будет наблюдаться в том случае, если отношение $k_3/w_0 \geq 10^7$ л/моль. При $k_3/w_0 \leq 10^6$ сколько-нибудь существенного изменения времени реакции при переходе через $\varphi=0$ не должно быть и предельные явления не наблюдаются. Очевидно, что критические явления в периодических процессах можно наблюдать в достаточно быстрых реакциях, когда $k_3 \approx 10^{-2}-10^{-3}$ сек.⁻¹.

При небольших значениях константы скорости распада промежуточного продукта на радикалы $k_3 \approx 10^{-5}-10^{-6}$ сек.⁻¹ даже в том случае, если скорость зарождения цепей очень мала (например, $w_0=10^{-12}-10^{-13}$ моль/л·сек) и отношение t_2/t_1 велико, абсолютные значения t_2 и t_1 настолько велики, что изучение такого процесса вблизи предела не представляется возможным.

III. КРИТИЧЕСКИЕ ЯВЛЕНИЯ ПРИ ГАЗОФАЗНОМ ОКИСЛЕНИИ УГЛЕВОДОРОДОВ

Автоокисление углеводородов в газовой фазе происходит при температурах выше 200° и давлениях от нескольких мм рт. ст. до атмосферного.

При таких высоких температурах и небольших плотностях углеводорода основным направлением реакции перекисного радикала является изомеризация и распад с образованием молекулы валентнонасыщенного соединения и другого радикала:



Развитие цепи с образованием гидроперекиси характерно для жидкостного окисления, а в газовой фазе оно имеет место при низких температурах ($T < 300^\circ$).

В продуктах автоокисления углеводородов в газовой фазе выше 300° обнаруживаются лишь следы перекисных соединений (главным образом в виде перекиси водорода — вторичного продукта), и единственными промежуточными продуктами являются альдегиды¹⁷⁻²¹. Концентрация альдегидов в ходе реакции достигает большой величины. Например, при окислении метана ($\rho_{\text{CH}_4} = 110 \text{ мм рт. ст.}, t = 491,5^\circ$) максимальная концентрация формальдегида достигает 0,45 мол. % от исходного углеводорода²¹ ($[\text{CH}_2\text{O}] = 6 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-3}$). При окислении пропана ($\rho_{\text{C}_3\text{H}_8} = 116 \text{ мм рт. ст.}, t = 350^\circ$) концентрация формальдегида равна $\rho_{\text{CH}_2\text{O}} = 11,5 \text{ мм рт. ст.}$ ($[\text{CH}_2\text{O}] = 1,5 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$), ацетальдегида $\rho_{\text{CH}_3\text{CHO}} = 4,5 \text{ мм рт. ст.}$ ($[\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}] = 5,8 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$)¹⁹. Концентрация радикалов при газофазном окислении углеводородов ниже предела чувствительности современных методов измерения $r < 10^{13} \text{ см}^{-3}$. Таким образом, в медленных нестационарных реакциях окисления углеводородов концентрация стабильных промежуточных продуктов x намного порядков выше концентрации радикалов r :

$$\frac{[\text{RCHO}]}{[\text{RO}_2^\cdot]} = \frac{x}{r} > 10^3$$

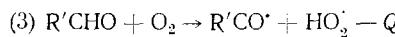
Из уравнений (6) и (7) следует, что отношение концентраций радикалов и промежуточного продукта x при квазистационарном режиме для концентрации радикалов (при $t > \frac{1}{\varphi}$)

$$\frac{x}{r} = \frac{g}{k_3} \gg 1$$

Именно такое соотношение между концентрациями стабильных промежуточных продуктов и радикалов наблюдается в реальных процессах.

В настоящее время различными методами²²⁻²⁵ показано, что при окислении углеводородов в газовой фазе альдегиды являются единственными промежуточными продуктами, участвующими в вырожденном развлечении цепей.

Наиболее вероятным механизмом вырожденного разветвления является окисление альдегидов по реакции



В стехиометрической смеси метана и кислорода при общем давлении 235 мм рт. ст. и 423° скорость образования радикалов за счет окисления промежуточного продукта — формальдегида, согласно²², равна

$$w_{\text{выр.разв.}} \approx f \cdot 10^{-10} \exp(-32\,000/RT) (O_2)(CH_2O) \approx 2 \cdot 10^{-4} (CH_2O),$$

где $f = 10^{-2}$ — стерический фактор.

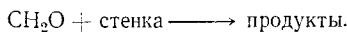
В этих экспериментальных условиях скорость зарождения цепей равна

$$w_0 \approx 10^{-10} \exp(-55\,000/RT) (O_2)(CH_4) \approx 10^{-11} \text{ моль/л} \cdot \text{сек}$$

Следовательно, реакция характеризуется отношением $k_3/w_0 \approx 10^7 \text{ л/моль}^{-1}$, где k_3 — эффективная константа скорости образования радикалов при окислении промежуточного продукта, равная $k_3 = 2 \cdot 10^{-4} \text{ сек}^{-1}$. Согласно приведенным выше расчетам при отнесении $k_3/w_0 = 10^7 \text{ л/моль}$, переход через предельные условия должен быть выражен гораздо менее резко, чем в реакциях окисления водорода, что подтверждается экспериментальными данными, полученными в работе¹³. В реакции окисления метана при 423°, $p_{O_2} = 157 \text{ мм рт. ст.}$, $p_{CH_4} = 78 \text{ мм рт. ст.}$, согласно⁹, время жизни радикалов CH_3 и $\cdot OH$ в реакциях продолжения цепи равно $\tau_{3B} = 5 \cdot 10^{-6} \text{ сек}$. Если длина цепи $v \approx 100$ звеньев²⁶, то время существования цепи равно $\tau_r = \tau_{3B}v \approx 5 \cdot 10^{-4} \text{ сек}$. В то же время среднее время появления радикала (т. е. вторичной цепи) за счет распада $v = 100$ молекул альдегида, образовавшихся в первичной цепи, равно $1/k_3v \approx 50 \text{ сек}$. Следовательно, в процессах медленного окисления развитие цепи от момента ее возникновения до момента гибели происходит за время гораздо меньшее, чем время возникновения новой цепи при распаде на радикалы промежуточного продукта².

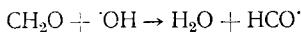
Помимо расходования на вырожденное разветвление цепей, альдегиды принимают участие в ряде других реакций, не приводящих к образованию радикалов.

Предполагается, например, что формальдегид в процессе окисления метана может распадаться на стенках реакционного сосуда²¹.



Таким образом, вероятность вырожденного разветвления цепей меньше единицы ($\delta < 1$). На глубоких стадиях реакции альдегиды расходуются цепным путем.

Например,



В работе³ показано, что при цепном расходовании промежуточного продукта и линейном обрыве цепей устанавливается стационарная концентрация промежуточного продукта, и скорость окисления становится постоянной. Однако цепное расходование альдегидов при газофазном и гидроперекисей — при жидкофазном окислении углеводородов происходит с заметной скоростью при достаточно большой концентрации радикалов, после выхода из периода индукции. Поэтому на неглубоких стадиях превращения цепное расходование промежуточных продуктов можно не учитывать.

В работе²⁵ показано, что при окислении метана для начальных стадий реакции (до 10% превращения) выполняется закон $\phi t \approx \text{const}$, который согласуется с механизмом процесса без учета цепного расходования формальдегида.

Окисление углеводородов в газовой фазе в сильной степени зависит от состояния и обработки стенок реакционного сосуда. Скорость реак-

ции растет с увеличением диаметра сосуда и давления инертного газа^{5,10,13}. Это свидетельствует о том, что гибель активных центров происходит на поверхности реакционного сосуда. Установлено, что при окислении метана обрыв цепей происходит в диффузионно-кинетической области⁵.

При обрыве цепей на поверхности сосуда должны наблюдаться явления критического диаметра d_{kp} и критического давления p_{kp} , величина которых определяется из условия $\varphi = 0$. Существование критического диаметра и давления наблюдалось при газофазном окислении различных соединений. В работе¹⁰ было изучено окисление ацетилена в струе, при 320° и давлении $p = 400$ мм рт. ст. в трубках различного диаметра. В сосудах диаметром 2 и 4 мм реакция протекала медленно. В трубках диаметром 6, 10, 20 мм — достаточно быстро. При изменении диаметра сосуда от 4 до 6 мм скорость реакции возрастила в 30 раз. Таким образом, экспериментальные данные свидетельствуют о наличии критического диаметра $d_{kp} \approx 4$ мм.

Существование критических условий d_{kp} , p_{kp} , t_{kp} было обнаружено в реакции окисления этана¹¹.

В сосуде с диаметром 5 мм при 708° и давлениях 134, 98 и 94,5 мм рт. ст. увеличение давления при окислении этана (рис. 1) описывалось экспоненциальным законом.

$$\Delta p = N(e^{\varphi t} - 1)$$

При давлениях 92—60 мм рт. ст. кинетические кривые из вогнутых превращались в выпуклые, и изменение давления описывалось уравнением стационарного процесса $\Delta p = A(1 - e^{-kt})$. Изменение вида кинетических кривых, характеризующих автоускоренное и стационарное развитие процесса, наблюдалось при изменении температуры опытов и диаметра сосуда. Во всех случаях при критических значениях диаметра, давления и температуры зависимость $\Delta p_{\max}/p_0$ менялась скачкообразно (рис. 2). В работе¹¹ предполагается, что при окислении этана наряду с томогенной реакцией имеет место окисление на стенках сосуда, что препятствует более резкому проявлению критических условий реакции.

Критические явления отчетливо выступают при окислении арсина¹².

В сферическом сосуде диаметром $d = 10$ см при 50° стехиометрическая смесь арсина и кислорода могла стоять без изменения неопределенно долгое время, если давление было меньше, чем $p_{kp} = 143$ мм рт. ст. При $p > 143$ мм рт. ст. смесь медленно реагировала, реакция сопровождалась падением давления и образованием осадка As_2O_3 на стенках сосуда. Начавшаяся реакция останавливалась, когда давление падало до некоторого значения p_{kp} . Было показано, что при постоянных температуре и давлении существует критический диаметр d_{kp} , который связан с p_{kp} известным из ки-

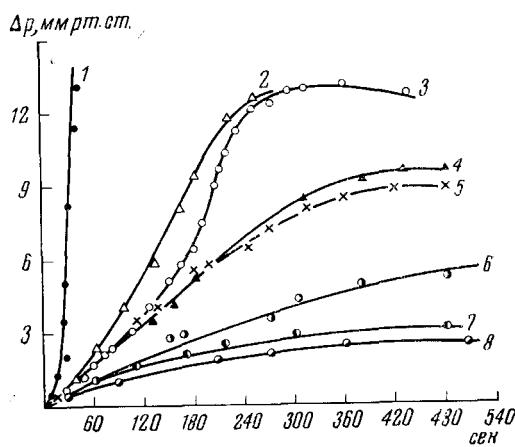


Рис. 1. Кинетические кривые увеличения давления в реакции окисления этана при различных начальных давлениях реагирующей смеси $C_2H_6 : 3,5 O_2$, мм рт. ст. 1 — 134; 2 — 98; 3 — 94,5; 4 — 91,5; 5 — 92; 6 — 80; 7 — 60; 8 — 60 (кварцевый сосуд, $d = 5$ мм, $t = 708$)

нетики реакций цепного воспламенения соотношением $p_{kp} \cdot d_{kp} = \text{const}$. Например, при давлении 94 мм рт. ст. критический диаметр равен $d_{kp} = 15 \text{ см}$, при давлении 143 мм рт. ст. $d_{kp} = 10 \text{ см}$. Связь между критическим диаметром и температурой выражалась соотношением $\lg p_{kp} = \frac{A}{T} + B$. Таким образом, зависимость p_{kp} от температуры обнаруживает те же закономерности, что и в случае цепных разветвленных реакций.

Влияние диаметра сосуда на скорость окисления ряда насыщенных и ненасыщенных углеводородов (метана, этана, пропана, этилена, пропилена, ацетиlena) было изучено в работе¹³.

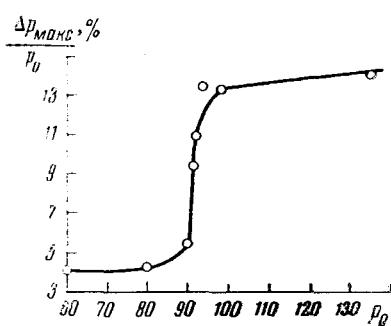


Рис. 2. Зависимость максимально-го прироста давления в реакции окисления этана от начального давления реагирующей смеси ($C_2H_6 : 3O_2$) при 700° , $d = 5 \text{ мм}$

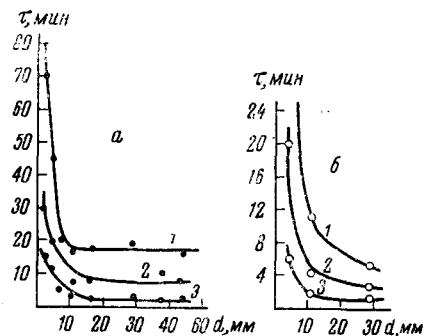


Рис. 3. Зависимость периода индукции от диаметра сосуда в реакции окисления пропилена (а) при 360° и составе смеси $C_3H_6 : 3O_2$ и в реакции окисления метана (б) при 530° в эквимолекулярной смеси с кислородом при различных начальных давлениях: 1 — 150 мм; 2 — 200 мм; 3 — 300 мм рт. ст.

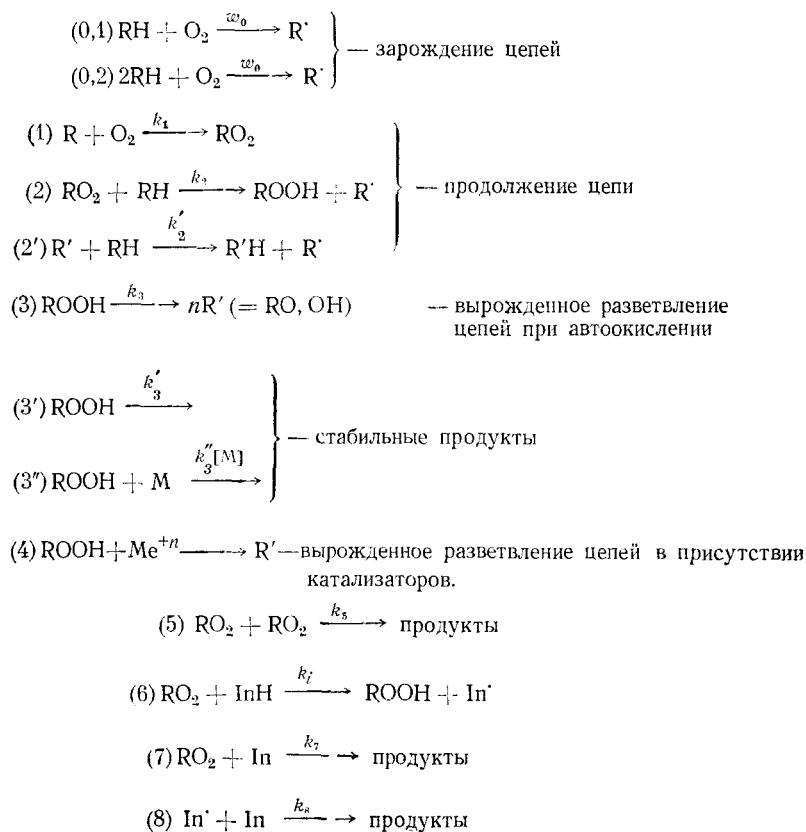
На рис. 3 представлена зависимость времени достижения максимальной скорости реакции (период индукции) при окислении метана и пропилена от диаметра сосуда. Видно, что зависимость периода индукции от диаметра сосуда имеет более или менее резкий излом при некоторой величине диаметра сосуда. При уменьшении диаметра сосуда ниже этого значения скорость реакции сильно уменьшается.

IV. ЯВЛЕНИЕ КРИТИЧЕСКОЙ КОНЦЕНТРАЦИИ ИНГИБИТОРОВ В РЕАКЦИЯХ ЖИДКОФАЗНОГО ОКИСЛЕНИЯ УГЛЕВОДОРОДОВ В ПЕРИОДИЧЕСКИХ ПРОЦЕССАХ

1. Кинетика ингибиционного окисления углеводородов с точки зрения предельных явлений

Рассматривая принципиальную схему окисления углеводородов при обрыве цепей на ингибиторе, Семенов показал, что должна существовать критическая концентрация ингибиторов $[InH]_{kp}$, выше которой процесс будет развиваться стационарно, т. е. очень медленно, ниже которой реакция должна развиваться с автоускорением⁹.

Согласно современным представлениям, окисление углеводородов в присутствии ингибиторов включает следующую совокупность элементарных стадий.

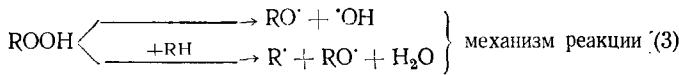


В схеме R' обозначает первичные радикалы RO , OH , которые образуются при распаде гидроперекисей, M — сульфиды, фосфиты и др., которые разрушают гидроперекиси с образованием валентнонасыщенных соединений. В настоящее время имеется много количественных данных по скоростям элементарных реакций жидкофазного окисления. Наиболее вероятным механизмом зарождения цепей являются бимолекулярная реакция (0,1) для углеводородов с энергией связи $Q_{\text{RH}} > 90 \text{ ккал/моль}$ и тримолекулярная реакция (0,2) для углеводородов с энергией связи $Q_{\text{R}-\text{H}} < 90 \text{ ккал/моль}$ ²⁷. Величина ω_0 равна 10^{-11} — $10^{-8} \text{ моль/л} \cdot \text{сек}$ в зависимости от температуры и природы окисляющегося углеводорода^{27, 28}.

Автокаталитический характер окисления углеводородов в жидкой фазе связан с распадом на радикалы гидроперекисей — стабильных промежуточных продуктов, образующихся в реакции продолжения цепи. Путем сопоставления скорости расходования гидроперекисей и накопления конечных продуктов (кетонов, спиртов, кислот) при окислении *n*-декана²⁹ ($t = 140^\circ$), а также в реакции окисления циклогексана³⁰ ($t = 155^\circ$) с помощью кинетического метода меченых атомов было строго показано, что гидроперекиси являются первичными и практически единственными промежуточными продуктами автоокисления углеводородов в жидкой фазе.

Изучению механизма распада гидроперекисей на радикалы и роли этого процесса в ускорении процессов окисления (вырожденном разветвлении цепей) посвящено большое число исследований. Образование

радикалов происходит при мономолекулярном распаде гидроперекисей по слабой связи —O—O— и в результате бимолекулярной реакции с углеводородом³¹⁻³³.



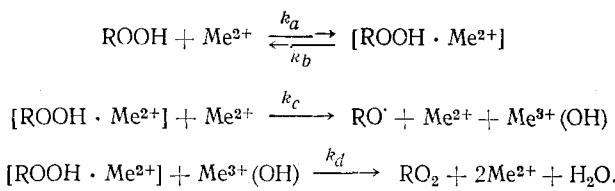
Из экспериментальных данных, представленных в табл. 2, следует, что при 100—140°, когда автоокисление углеводородов в жидкой фазе происходит с измеримыми скоростями, константа радикального распада гидроперекисей равна $k_3 \approx 10^{-6}—10^{-4}$ сек.⁻¹.

ТАБЛИЦА 2
Значения констант скоростей распада гидроперекисей на радикалы

Гидроперекись	k_3 , сек. ⁻¹	k_3 , сек. ⁻¹ при 100—140°	Ссылки на литературу
<i>n</i> -Децила	$6 \cdot 10^8 \exp(-24800/RT)$	$1,5 \cdot 10^{-6}—5,0 \cdot 10^{-5}$	34
Циклогексила	$1,2 \cdot 10^{13} \exp(-34000/RT)$	$1,2 \cdot 10^{-7}—4 \cdot 10^{-6}$	35
Декалила	$8,5 \cdot 10^{13} \exp(-32100/RT)$	$1,2 \cdot 10^{-5}—7,9 \cdot 10^{-5}$	36

Распад гидроперекиси на радикалы можно индуцировать металлами переменной валентности (соли кобальта, меди, марганца, никеля, железа).

Образование радикалов в присутствии металлов переменной валентности в среде ледяной уксусной кислоты³⁷ происходит по следующим реакциям:



Из стехиометрического уравнения этого процесса $2\text{ROOH} \rightarrow \text{RO}^{\cdot} + \text{RO}_2 + \text{H}_2\text{O}$ следует, что на одну распавшуюся молекулу гидроперекиси образуется один радикал. Скорость распада гидроперекиси в присутствии металла переменной валентности пропорциональна концентрации гидроперекиси

$$-d[\text{ROOH}]/dt = k_4[\text{ROOH}],$$

где $k_4 = 2k_c \cdot \frac{k_a}{k_b} [\text{Me}^{2+}]^2$ при небольших и $k_4 = k_a[\text{Me}^{2+}]$ при больших концентрациях катализатора $[\text{Me}^{2+}]$.

В конкретных условиях катализированного окисления углеводородов (тетралина³⁸, этилбензола³⁹, *n*-декана⁴⁰, циклогексана⁴¹) в присутствии солей металлов переменной валентности k_4 равна $10^{-1}—10^{-3}$ сек.⁻¹.

В механизме распада гидроперекисей, кроме направления, приводящего к образованию радикалов, необходимо учитывать реакции, в которых непосредственно образуются стабильные молекулы [реакции (3'), (3'')]. Образование валентнонасыщенных соединений при мономолекулярном распаде веществ в жидкой фазе связывают с явлением «кле-

точного эффекта», который состоит в том, что часть радикалов рекомбинирует, не выходя из «клетки» растворителя⁴². Например, скорость распада на радикалы гидроперекиси *n*-декана в среде этого углеводорода (*t* = 130°), измеренная по расходованию ингибитора, составила 0,6 от общей скорости разложения, т. е. на каждую распавшуюся молекулу гидроперекиси образовалось 1,2 радикала. Остальные 0,4 скорости суммарного разложения составляют направление, в котором образуются молекулярные продукты⁴³.

Гидроперекись разлагается без образования радикалов в реакциях с алкил- и арилсульфидами^{44, 45}, селеновыми соединениями⁴⁶, эфирами фосфорной кислоты^{47–49}



Участие гидроперекиси в автоускорении процесса окисления определяется конкуренцией реакций (3) или (4) и (3'), (3''), т. е. величиной $\delta = k_3/k$.

В жидкой фазе, в силу большой плотности вещества, диффузия радикалов к стенке сосуда сильно затруднена, и для жидкозаполненного окисления в отсутствие ингибиторов характерен квадратичный обрыв цепи при рекомбинации радикалов.

При давлениях кислорода $p_{\text{O}_2} \approx 200–300$ мм рт. ст. концентрация алкильных радикалов $\text{R}\cdot$ гораздо меньше, чем концентрация радикалов $\text{RO}_2\cdot$, поэтому обрыв цепей происходит по реакции (5).

Константа скорости рекомбинации радикалов $\text{RO}_2\cdot$ измерена для различных углеводородов^{50–56}, она почти не зависит от температуры ($E_5 \leq 2$ ккал/моль) и равна $k_5 = 10^5–10^7$ л/моль·сек. В отсутствие ингибиторов изменение концентрации радикалов происходит по уравнению

$$d[\text{RO}_2]/dt = w_0 + nk_3[\text{ROOH}] - k_5 [\text{RO}_2]^2 = 0$$

Из этого уравнения следует, что концентрация радикалов равна

$$\text{RO}_2 = \sqrt{w_i/k_5}$$

где $w_i = w_0 + nk_3[\text{ROOH}]$ — скорость инициирования радикалов. Длина цепи v и скорость окисления углеводорода w равны

$$v = a/g = k_2 [\text{RH}] / \sqrt{w_i/k_5}$$

$$w = k_2 [\text{RH}] \sqrt{w_i/k_5}$$

Величина $g_{\text{кв}} = \sqrt{w_i/k_5}$ представляет собою эффективную константу скорости гибели радикалов $\text{RO}_2\cdot$ при квадратичном обрыве цепей.

Скорость окисления углеводорода уменьшается в присутствии соединений класса аминов, фенолов, нафтолов, имеющих группы $-\text{OH}$, $-\text{NH}_2$ и $>\text{NH}$. Изучению механизма действия ингибиторов и кинетических закономерностей ингибированного окисления посвящено много работ в связи с практическими задачами стабилизации различных веществ (жиров, масел, нефтепродуктов, полимерных материалов) к окислительному разрушению. Успехи в области практического применения антиоксидантов и изучения механизма их действия суммированы в ряде обзоров и монографий^{57–59}.

Торможение процессов окисления в присутствии соединений, содержащих $-\text{OH}$, $-\text{NH}_2$, $=\text{NH}$ группы, происходит в результате отрыва радикалами RO_2^{\cdot} слабо связанного водорода с образованием малоактивных радикалов In^{\cdot} [реакция (i)]. Величина $g_{\text{дни}} = k_i [\text{InH}]$ является кинетическим коэффициентом гибели радикалов RO_2^{\cdot} реакциях с ингибитором.

Механизм действия ингибиторов, представленный реакцией (i), подтверждается кинетическими данными по скоростям окисления углеводородов в присутствии ингибиторов⁶¹⁻⁶⁵, изотопным⁶³, спектральным⁶⁶, хемилюминесцентным методами⁶⁷ и рядом других данных⁶⁸.

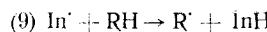
Для измерения константы скорости k_i предложены различные методы^{61, 69, 70}. Константа k_i зависит от природы ингибитора, среды (углеводорода), температуры. Величина $k_i \approx 10^3 - 10^5 \text{ л/моль}\cdot\text{сек}$ для ингибиторов различной эффективности. Энергия активации отрыва атома Н радикалами RO_2^{\cdot} от молекулы ингибитора равна $E_i \approx 3 - 8 \text{ ккал/моль}$,

Строение и реакционная способность радикалов In^{\cdot} изучается химическими⁷¹ и физическими методами. В последнее время большинство сведений о структуре радикалов In^{\cdot} и их реакциях получены с помощью метода ЭПР⁷². Радикалы In^{\cdot} были обнаружены методом ЭПР в условиях окисления полипропилена в присутствии α и β -нафтолов, 2,6-дигидрогидро-4-метилфенола, дифениламина и других ингибиторов^{72, 73}. В продуктах превращения ингибиторов в условиях окисления обнаружены соединения, имеющие формулу $\text{In}-\text{RO}_2$ и $\text{In}-\text{In}$, в которых радикал In^{\cdot} имеет как феноксильную, так и хинолидную структуру. Эти соединения могли образоваться в реакциях (7) и (8)⁵⁷. Если радикал In^{\cdot} участвует в отрыве цепей по реакции (7), то число цепей m , погибающих на одной молекуле ингибитора, больше единицы ($m > 1$).

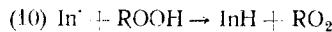
Установлено, что многие ингибиторы, имеющие одну группу $-\text{OH}$ или $-\text{NH}_2$, обрывают две цепи окисления ($m=2$), бифункциональные соединения — четыре цепи окисления ($m=4$)^{67, 74, 75}, т. е. в этих условиях радикалы In^{\cdot} исчезают только в реакции (7).

В работе⁷⁶ измерена константа скорости реакции (7) для перокси-тетралил-радикала и фонокси-радикала фенола $k_7 \approx 10^9 \text{ л/моль}^{-1} \cdot \text{сек}^{-1}$.

Таким образом, эта константа в $10^2 - 10^4$ раз больше, чем k_i . В зависимости от природы, положения и числа заместителей в молекуле исходного ингибитора, стабильность радикала In^{\cdot} и способность его к участию в реакциях с насыщенными молекулами углеводорода [реакция (9)] различны



Константа скорости отрыва атома Н 2,4,6-дигидрогидро-4-метилфеноксильными радикалами от различных углеводородов (n -декан, 2,4,6-триметилгептан, этилбензол, кумол) мала ($E_g \approx 20 - 27 \text{ ккал/моль}$)⁷⁷. Однако, в случае других радикалов In^{\cdot} (в частности из фенола) предполагается, что реакция (9), а также (10)



протекает с большой скоростью^{63, 78, 79}. В реакциях (8) и (9) радикалы In^{\cdot} участвуют в передаче цепи, что существенным образом снижает эффективность ингибиторов.

Фенолы, радикалы которых участвуют в процессах передачи цепи (8) и (9), малоэффективны. Особенности торможения процессов окисления малоэффективными ингибиторами проанализированы в работах^{57, 63, 78, 79}. Возможность различных превращений фенолов и аминов и их радикалов, а следовательно, и суммарная эффективность тормо-

жения процесса окисления ингибиторами зависит от условий окисления и в частности от температуры.

При температурах выше 150° основным путем расходования фенолов и аминов становится их непосредственное окисление. Предполагается, что этот процесс может приводить к зарождению цепей^{45, 80}. Продукты непосредственного окисления ингибиторов и их влияние на окисление углеводорода изучены мало.

В настоящей работе будут рассмотрены кинетические закономерности ингибированного окисления и экспериментальные данные по критическим концентрациям эффективных ингибиторов, не принимающих участия в каких-либо реакциях, кроме реакций обрыва цепи. Особенности этого явления при использовании соединений класса аминов, фенолов в качестве ингибиторов при высоких температурах 180—210°, когда реакции этих соединений не исчерпываются только обрывом цепи, рассмотрены в работах^{60, 80—84}. Согласно приведенному выше механизму, для изменения концентрации радикалов имеют место уравнения

$$\begin{aligned} \frac{d[R]}{dt} &= w_0 + k_2 [RO_2] [RH] + k'_2 [R'] [RH] - k_1 [R] [O_2] = 0 \\ \frac{d[R']}{dt} &= nk_3 [ROOH] - k'_2 [R'] [RH] = 0 \\ \frac{d[RO_2]}{dt} &= k_1 [R] [O_2] - k_2 [RO_2] [RH] - k_i [RO_2] [InH] - \\ &\quad - k_7 [RO_2] [In] - k_5 [RO_2]^2 = 0 \\ \frac{d[In]}{dt} &= k_i [RO_2] [InH] - k_7 [RO_2] [In] - k_8 [In]^2 = 0 \end{aligned}$$

Из последнего уравнения концентрацию радикалов In^{\cdot} можно представить в следующем виде

$$[In] = \frac{k_i [RO_2] [InH]}{k_7 [RO_2] + k_8 [In]} = \frac{\alpha k_i [InH]}{k_7}$$

где $\alpha = \frac{k_7 [RO_2]}{k_7 [RO_2] + k_8 [In]}$ представляет собою вероятность обрыва цепей радикалами In^{\cdot} . Складывая первые три уравнения, получаем уравнение для изменения концентрации радикалов RO_2^{\cdot}

$$\begin{aligned} w_0 + nk_3 [ROOH] &= k_i [RO_2] [InH] + k_7 [RO_2] [In] + \\ &\quad + k_5 [RO_2]^2 = mk_i [RO_2] [InH] + k_5 [RO_2]^2, \end{aligned} \quad (15)$$

где $m = 1 + \alpha$ — число цепей, которые погибают на одной молекуле ингибитора. При $\alpha = 0$, когда константа k_7 равна нулю, величина $m = 1$, при $\alpha = 1$, когда $k_8 = 0$, $m = 2$. Таким образом, величина m может иметь значения $2 \geq m \geq 1$.

Из уравнения (15) можно выразить концентрацию радикалов RO_2^{\cdot}

$$[RO_2] = \frac{mk_i [InH]}{2k_5} \left(\sqrt{1 + \frac{4k_5 w_i}{m^2 k_i^2 [InH]^2}} - 1 \right).$$

При $mk_i [InH] \ll \sqrt{w_i k_5}$, т. е. $g_{\text{лин}} \ll g_{\text{кв}}$, квадратичный обрыв цепей преобладает над линейным, и ингибитор не тормозит реакцию.

Если

$$mk_i [\text{InH}] \gg \sqrt{w_i k_5}, \text{ т. е. } g_{\text{лин}} \gg g_{\text{кв}}, \quad (16)$$

то концентрация радикалов равна

$$[\text{RO}_2] = \frac{w_i}{mk_i [\text{InH}]} = \frac{w_0 + nk_3 [\text{ROOH}]}{mk_i [\text{InH}]} \quad (17)$$

В этом случае длина цепи $v_{\text{инг}} = \frac{k_2 [\text{RH}]}{mk_i [\text{InH}]}$ становится меньше, чем длина цепи $v_{\text{кв}}$ в отсутствие ингибитора

$$\frac{k_2 [\text{RH}]}{mk_i [\text{InH}]} < \frac{k_2 [\text{RH}]}{\sqrt{w_i k_5}}$$

Поэтому в присутствии эффективных ингибиторов в процессе окисления появляются периоды индукции вплоть до практически полного израсходования ингибитора, когда соотношение (16) перестает выполняться.

Неравенство (16) определяет, при какой концентрации ингибитора $[\text{InH}]$ линейный обрыв цепей преобладает над квадратичным^{85, 86}.

С существованием этого неравенства связано явление, когда ингибитор тормозит окисление, будучи введенным вначале реакции (при $w_i \approx w_0$), однако оказывается неэффективным, если он вводится на глубоких стадиях превращения, когда скорость инициирования w_i гораздо больше скорости зарождения цепей w_0 . При линейном обрыве цепей на ингибиторе изменение концентрации гидроперекиси в ходе реакции происходит по уравнению:

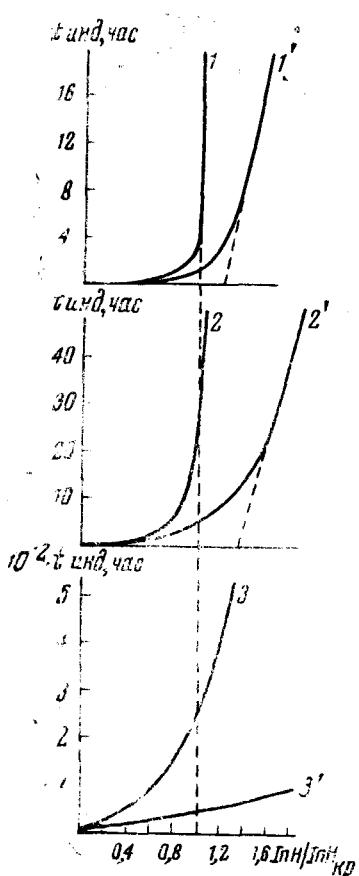


Рис. 4. Зависимость периода индукции (времени достижения 0,01% превращения углеводорода) от концентрации ингибитора при различных значениях константы скорости распада гидроперекиси на радикалы: $k_3 = 10^{-2}$ сек.⁻¹ (1 и 1'); $k_3 = 10^{-3}$ сек.⁻¹ (2 и 2'); $k_3 = 10^{-5}$ сек.⁻¹ (3 и 3'). Концентрация ингибитора поддерживается постоянной — кривые 1, 2, 3; ингибитор расходуется — кривые 1', 2', 3' (расчетные данные)

$$\frac{d [\text{ROOH}]}{dt} = (k_2 [\text{RH}] + k_i [\text{InH}]) \frac{(w_0 + nk_3 [\text{ROOH}])}{mk_i [\text{InH}]} - k [\text{ROOH}]$$

Это уравнение можно представить в виде:

$$\frac{d [\text{ROOH}]}{dt} = v' w_0 + \varphi [\text{ROOH}], \quad (18)$$

где $v' = \frac{k_2 [\text{RH}]}{mk_i [\text{InH}]} + \frac{1}{m}$; $v + \frac{1}{m}$ — длина цепи с учетом гидроперекиси,

образующейся в реакции обрыва цепи i), $\varphi = (k_3 n v' - k)$ — фактор автоускорения процесса. Если v и φ не изменяются во времени, то интегрирование уравнения (18) при начальных условиях $[ROOH]_0 = 0$ при $t = 0$ приводит к уравнениям:

$$[ROOH] = \frac{v' w_0}{\varphi} (e^{\varphi t} - 1) \quad (19)$$

и

$$[RO_2] = \frac{w_0 k_3 v'}{m k_i [InH] \varphi} \left(e^{\varphi t} - \frac{k}{n k_3 v'} \right) \quad (20)$$

Эти уравнения тождественны выражениям (6) и (7) для изменения концентрации радикалов и промежуточного продукта, полученным при анализе общей схемы цепной вырожденно-разветвленной реакции при $n=1$, $g=m k_i [InH]$. Поэтому для расходования углеводорода

$$-d[RH]/dt = k_2 [RO_2] [RH] \quad (21)$$

в периоде индукции ингибионного окисления должны иметь место соотношения (12') и (13'), а также формула (14'), определяющая резкость изменения периодов индукции при переходе через критическую концентрацию ингибитора.

На рис. 4 (кривые 1, 2, 3) представлена зависимость периодов индукции от концентрации ингибитора, рассчитанная по формулам (12') и (13'). За конец периода индукции принималось время израсходования углеводорода 0,01 моль %, образование гидроперекиси в реакции обрыва не учитывалось. Расчеты были выполнены при значениях элементарных констант скоростей, полученных экспериментально при изучении реакций жидкокомпозитного окисления углеводородов: $k_2 = 2,0 \text{ моль}^{-1} \text{ л} \cdot \text{сек}^{-1}$, $k_i = 2 \cdot 10^5 \text{ моль}^{-1} \text{ л} \cdot \text{сек}^{-1}$, $k_3 = 10^{-2} \text{ сек.}^{-1}$ (1), $10^{-3} \text{ сек.}^{-1}$ (2), $10^{-5} \text{ сек.}^{-1}$ (3); $w_0 = 10^{-10} \text{ моль л}^{-1} \cdot \text{сек}^{-1}$, $[RH] = 5,0 \text{ моль л}^{-1}$, $k = k_3$, $m = 1$, $n = 1$.

Из рис. 4 видно, что при отношении $k_3/w_0 = 10^8 \text{ л/моль}$ (кривая 1) и 10^7 (кривая 2), период индукции достаточно резко возрастает при критической концентрации ингибитора. В том случае, когда отношение $k_3/w_0 = 10^5 \text{ л/моль}$ (кривая 3), период индукции плавно изменяется во всей области концентрации ингибитора; предельные явления при таких соотношениях k_3 и w_0 не имеют места.

2. Величина критической концентрации ингибитора

Величина критической концентрации ингибитора определяется из условия равенства фактора автоускорения процесса $\varphi = 0$, т. е.

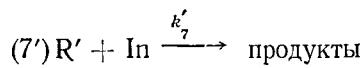
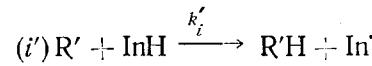
$$v_{kp} + 1/m = 1/n\delta \quad (22)$$

и равна

$$[InH]_{kp} = \frac{k_2 [RH] n\delta}{k_i (m - n\delta)} \quad (23)$$

Согласно соотношению (22) и формуле (23) при значениях $n\delta$ больших или равных m , даже при очень малых длинах цепей, окисление должно развиваться с автоускорением при любой концентрации ингибитора за счет гидроперекиси, образующейся в реакции обрыва цепей (i). Однако при $v \ll 1$ кроме радикалов RO_2 с ингибитором должны

реагировать первичные радикалы RO и OH (=R'), образующиеся при распаде гидроперекиси. В этом случае механизм процесса должен быть дополнен реакциями



В этих реакциях должны образоваться спирт или вода — продукты, не приводящие к автоускорению процесса. Экспериментальное доказательство существования реакций радикалов R' с ингибитором в условиях окисления получено в работе²⁸.

Если эти реакции имеют место, то при условии $k_i/k_i' = k_2/k_2' = k_7/k_7'$ концентрации радикалов можно представить в следующем виде:

$$[R'] = \frac{nk_3 [ROOH]}{k_2' [RH] + mk_i' [InH]}, \quad [RO_2] = \frac{w_0 + \gamma nk_3 [ROOH]}{mk_i [InH]},$$

где

$$\gamma = \frac{k_2' [RH]}{k_2' [RH] + mk_i' [InH]} = \frac{v}{v+1}$$

представляют собой вероятность образования перекисных радикалов RO₂ из первичных радикалов R', т. е. вероятность продолжения цепи радикалами R'. Величина m в этом случае равна

$$m = 1 + \frac{\alpha(1+a)}{1+\alpha\alpha}, \quad \text{где } a = \frac{k_i' [R']}{k_i [RO_2]}$$

Так же, как и в предыдущем случае $m=1$ при $\alpha=0$ и $m=2$ при $\alpha=1$.

Фактор автоускорения процесса в уравнениях (19) и (20) становится равным $\varphi = k_3 n \gamma (v+1/m) - k$, а предельное условие представляет собою равенство

$$(v_{kp} + 1/m) \gamma_{kp} = \frac{(v_{kp} + 1/m) v_{kp}}{(v_{kp} + 1)} = \frac{1}{n\delta} \quad (22')$$

Из этого соотношения следует, что в общем виде с учетом различных длин цепей величина [InH]_{kp} определяется выражением

$$[InH]_{kp} = \frac{k_2 [RH] n\delta \gamma_{kp}}{k_i (m - \gamma_{kp} n\delta)} \quad (23')$$

Из соотношения (22') видно, что критическая концентрация должна иметь конечное значение при любом соотношении между величинами $2 \geq m \geq 1$ и $n\delta \leq 2$.

$$v_{kp} = \frac{1}{2} \left(\frac{1}{n\delta} - \frac{1}{m} \right) + \sqrt{\frac{1}{4} \left(\frac{1}{n\delta} - \frac{1}{m} \right)^2 + \frac{1}{n\delta}}$$

при $n\delta \ll m$ длина цепи $v_{kp} \gg 1$ и $\gamma_{kp} \approx 1$, и критическая концентрация ингибитора равна

$$[InH]_{kp} = \frac{k_2 [RH] n\delta}{k_i m}$$

При $n\delta = m$ критическая концентрация ингибитора равна

$$[\text{InH}]_{\text{кр.}} = \frac{k_2 [\text{RH}]}{k_i V_m}$$

3. Влияние расходования ингибитора на резкость изменения периодов индукции при переходе через критическую концентрацию ингибитора

Уравнения (19) и (20) для изменения концентрации радикалов и гидроперекиси были получены в предположении, что длина цепи ν и фактор автоускорения φ остаются неизмененными в ходе реакции. Это могло бы иметь место в том случае, если концентрация ингибитора поддерживалась постоянной. Однако основной особенностью ингибированного окисления является расходование ингибитора, которое происходит со скоростью

$$\begin{aligned} -d[\text{InH}]/dt &= k_i [\text{RO}_2] [\text{InH}] = \\ &= \frac{w_0 + nk_3 [\text{ROOH}]}{m} \end{aligned} \quad (24)$$

Если ингибитор расходуется, то эффективная константа скорости обрыва цепей $g_{\text{лин}} = mk_i [\text{InH}]$ непрерывно уменьшается, а длина цепи и фактор автоускорения растут в ходе реакции.

Влияние расходования ингибитора на резкость перехода через $[\text{InH}]$ было проанализировано в работе⁸⁷. Система уравнений (15), (18), (21), (24) для изменения концентрации радикалов, промежуточного продукта, ингибитора и углеводорода были решены методом численного интегрирования на электронно-счетной машине. Для решения были выбраны следующие значения элементарных констант скоростей:

$k_2 = 2,0 \text{ моль}^{-1} \text{ л} \cdot \text{сек}^{-1}$, $k_i = 2 \cdot 10^5 \text{ моль}^{-1} \text{ л} \cdot \text{сек}^{-1}$, $k_5 = 2 \cdot 10^7 \text{ моль}^{-1} \text{ л} \cdot \text{сек}^{-1}$, $w_0 = 10^{-10} \text{ моль л}^{-1} \cdot \text{сек}^{-1}$, $[\text{RH}] = 5,0 \text{ моль/л}$, $k_3 = 10^{-2} - 10^{-5} \text{ сек.}^{-1}$, $m = 1$, $n = 1$, $k = k_3$. В уравнении (15) образование гидроперекиси при обрыве цепи на ингибиторе не учитывалось.

Как следует из данных, приведенных выше, выбранные значения констант скоростей очень близко моделируют реальные процессы автоокисления (при $k_3 = 10^{-4} - 10^{-5} \text{ сек.}^{-1}$) и катализированного окисления (при $k_3 = 10^{-2}, 10^{-3} \text{ сек.}^{-1}$) углеводородов.

На рис. 5 и 6 представлены кинетические кривые расходования ингибитора при отношениях $k_3/w_0 = 10^8$ (рис. 5, а) и 10^5 л/моль (рис. 6, а) и изменение фактора автоускорения (рис. 5, б и 6, б) в ходе процесса.

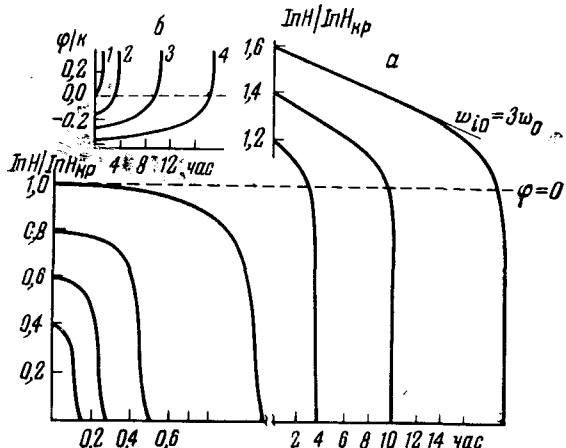


Рис. 5. а — Расчетные кинетические кривые расходования ингибитора в реакции окисления углеводорода при отношении константы скорости распада гидроперекиси на радикалы (k_3) к скорости зарождения цепей (w_0), равном $k_3/w_0 = 10^8 \text{ л/моль}$. б — Изменение фактора автоускорения в ходе реакции в результате расходования ингибитора

На рис. 4 (кривые 1', 2', 3') представлены зависимости периодов индукции от начальной концентрации ингибитора в этом процессе.

За конец периода индукции выбрано время израсходования углеводорода на 0,01 мол. %, когда ингибитор уже полностью израсходован. Из рис. 5, б и 6, б видно, что фактор автоускорения непрерывно увеличивается в ходе процесса от отрицательных значений при $[InH] > [InH]_{kp}$ к положительным при $[InH] < [InH]_{kp}$.

При отношении $k_3/\omega_0 = 10^8$ ингибитор в периоде индукции расходуется с автоускорением (рис. 5, а) при $[InH] < [InH]_{kp}$, а при $[InH] > [InH]_{kp}$ имеются линейные участки, когда ингибитор расходуется со

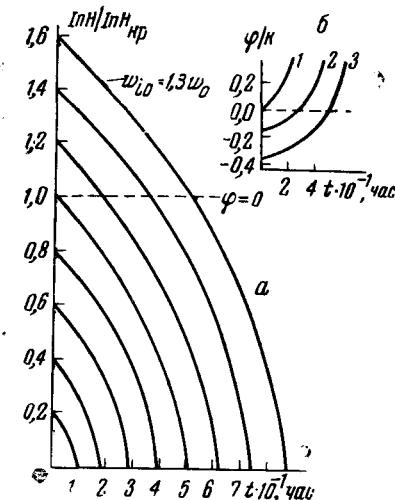
скоростью, близкой к ω_0 . Зависимость периода индукции от начальной концентрации ингибитора в этом случае обнаруживает достаточно четкие предельные явления (рис. 4, кривая 1'). Автоускоренное расходование ингибиторов α - и β -нафтола, α - и β -нафтиламина, дифениламина наблюдалось в периоде индукции окисления тетралина (при 140°)²⁷, циклогексанона (при 120°)⁸⁸ и цетана⁸⁹. Если константа скорости распада промежуточного продукта на радикалы мала ($k_3 = 10^{-5}$ сек.⁻¹), то скорость инициирования цепей за счет вырожденного разветвления может быть близка к скорости зарождения радикалов. Как следует из рис. 6, а, в этом случае скорость расходования ингибитора лишь немного увеличивается во времени по сравнению со скоростью зарождения цепей, а период индукции пропорционален начальной концентрации ингибитора (рис. 4, кривая 3'). Весьма частым случаем является расходование ингибитора с постоянной скоростью, когда период индукции линейно зависит от концентрации ингибитора. Из рис. 6, а и рис. 4 следует, что эти закономерности могут

Рис. 6. а — Расчетные кинетические кривые расходования ингибитора в периоде индукции окисления углеводорода при отношении $k_3/\omega_0 = 10^5$ л/моль. б — Изменение фактора автоускорения в результате расходования ингибитора

иметь место при отношении $k_3/\omega_0 \leq 10^5$ л/моль. Расходование ингибитора с постоянной скоростью и линейная зависимость периода индукции от концентрации ингибиторов фенил- β -нафтиламина, α -нафтола и других алкилфенолов наблюдались при окислении каучука⁹⁰, *n*-декана⁸⁷, метил-этилкетона, этилового спирта⁹¹, газолина⁹².

Из сопоставления кривых 1 и 1', 2 и 2', 3 и 3' рис. 4 видно, что расходование ингибитора уменьшает резкость возрастания периода индукции при критической концентрации ингибитора. Как видно из кривых 1' и 2', определение $[InH]_{kp}$ при нечетких переходах через $\varphi = 0$ весьма затруднительно, экстраполяция линейных участков функции $t_{ind} = f([InH]_0)$ приводит к завышенным значениям $[InH]_{kp}$.

Однако переход через $\varphi = 0$ должен быть резким, если $k_3/\omega_0 > 10^8$, и экспериментальное значение $[InH]_{kp}$ близко к истинному. Наклон линейных участков зависимостей 1', 2' и 3' (рис. 4) при $[InH] > [InH]_{kp}$ близок к скорости зарождения цепей.



4. Экспериментальные результаты изучения критических концентраций ингибиторов

Критические явления были обнаружены при окислении *n*-декана в присутствии катализатора стеарата меди⁹³. В этой реакции ионы меди выполняют двойственную функцию — катализируют окисление и выполняют роль ингибитора. Катализирующее действие стеарата меди проявляется уже при очень небольших концентрациях 10^{-5} мол. % и вплоть до 0,060 мол. %. При этих концентрациях соль меди ускоряет образование продуктов окисления — спиртов, кетонов, кислот по сравнению с некатализированной реакцией. При этом концентрация гидроперекиси уменьшается по сравнению с некатализированной реакцией тем сильнее, чем выше концентрация стеарата меди. Этот факт свидетельствует о том, что инициирующее действие соли меди связано с ускорением разложения гидроперекиси на радикалы так же, как это имеет место в случае других металлов переменной валентности $\text{ROOH} + \text{Cu}^{2+} \rightarrow \text{RO}_2$. Однако ускорение процесса окисления начинается после некоторого периода индукции. Изменение периода индукции с увеличением концентрации CuSt_2 представлено на рис. 7.

Из рис. 7 видно, что вплоть до $[\text{CuSt}_2] = 0,06$ мол. % период индукции постепенно увеличивается от 2 до 30 мин. При дальнейшем незначительном увеличении концентрации стеарата меди на 0,005 мол. % период индукции резко возрастает более, чем на 15 час. Таким образом, наблюдается резкая остановка реакции при критической концентрации стеарата меди, равной 0,065 мол. %. Это явление может быть связано с переходом от автоускоренного режима реакции окисления ($\phi > 0$) к стационарному ($\phi < 0$) при концентрации стеарата меди, равной 0,065 мол. %. Критическое явление в присутствии соли меди связано с ингибирующей функцией ионов меди.

Наличие второй функции — инициирующей — может объяснить резкий характер перехода к стационарному режиму. Большая скорость катализированного распада гидроперекиси на радикалы обеспечивает быстрое развитие реакции при $\phi > 0$, и поэтому переход через критическую концентрацию $[\text{CuSt}_2]_{\text{кр}}$ происходит очень резко.

Критические явления наблюдаются также при окислении углеводородов в присутствии типичных ингибиторов — соединений класса фенолов, нафтолов, аминов. На рис. 8 и 9 представлена зависимость периодов индукции в реакции окисления этилбензола и *n*-декана с катализатором ацетатом кобальта $\text{Co}(\text{Ac})_2$ в среде ледяной уксусной кислоты при различных концентрациях ингибиторов^{40, 87, 94}. Из рис. 8 и 9 следует, что имеется критическая концентрация ингибитора, выше которой наступает резкое торможение окисления, в то время, как при концентрациях, меньших, чем $[\text{InH}]_{\text{кр}}$, периоды индукции невелики.

В работе⁹⁴ показано, что величина критической концентрации α -нафтола имеет небольшую температурную зависимость $E_{\text{набл}} = E_i - E_2 \approx 1 \text{ ккал/моль}$, не зависит от концентрации катализатора (при $[\text{Co}(\text{Ac})_2] = 5,6 \cdot 10^{-3} - 5,65 \cdot 10^{-2} \text{ моль/л}$) и увеличивается пропорцио-

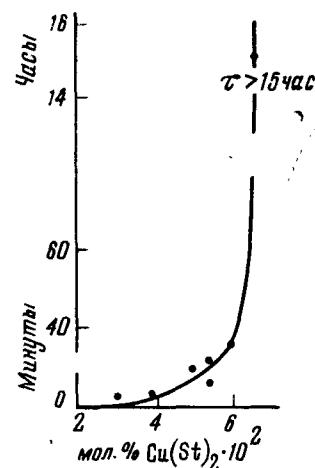


Рис. 7. Зависимость периода индукции реакции окисления *n*-декана от концентрации стеарата меди при 140°

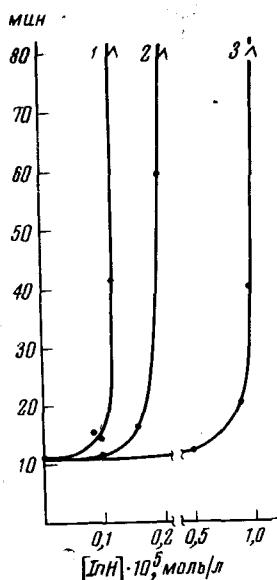


Рис. 8

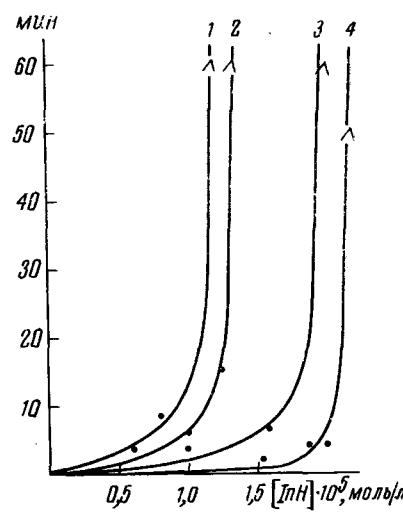


Рис. 9

Рис. 8. Увеличение периода индукции в реакции окисления *n*-декана с катализатором ацетатом кобальта в среде ледяной уксусной кислоты с ростом начальной концентрации ингибиторов: 1 — α -нафтол, 2 — три(3,5-диметилбутил)-4-оксибензиламин, 3 — ионол, $[\text{Co}(\text{Ac})_2] = 3,4 \cdot 10^{-2}$ моль/л при 90° , $[\text{RH}] = 2,6$ моль/л

Рис. 9. Зависимость периода индукции катализированного окисления этилбензола от концентрации ингибиторов: 1 — дифениламин, 2 — фенил- β -нафтиламин, 3 — α -нафтол, 4 — β -нафтол. Катализатор — ацетат кобальта $[\text{Co}(\text{Ac})_2] = 1,13 \cdot 10^{-2}$ моль/л, при 60°

нально росту концентрации углеводорода. Эти экспериментальные данные свидетельствуют о том, что зависимость $[\text{InH}]_{\text{кр}}$ от концентрации углеводорода и ее эффективная энергия активации находятся в соответствии с формулой (23).

ТАБЛИЦА 3

Сравнение опытных и вычислительных значений критических концентраций ингибиторов в реакциях катализированного окисления углеводородов

Окисляющийся углеводород	Ингибитор	Измерено $[\text{InH}]_{\text{кр}}$ $\cdot 10^5$ моль/л	Вычислено $[\text{InH}]_{\text{кр}}$ $\cdot 10^5$ моль/л	$[\text{InH}]_{\text{выч}} / [\text{InH}]_{\text{изм}}$
Этилбензол*	ионол	27,5	97	3,5
	α -нафтол	1,64	7,4	4,5
	фенил- β -нафтиламин	1,3	10,5	8,1
	дифениламин	1,0	8,9	8,9
	β -нафтол	1,8	34	19
<i>n</i> -Декан**	α -нафтол	0,2	0,56	3
	три(3,5-диметилбутил)-4-оксибензиламин	0,12	1,34	11
	ионол	1,0	15	15

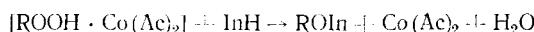
* По данным⁹⁴: $[\text{RH}] = 3,24$ моль/л, $[\text{Co}(\text{Ac})_2] = 1,13 \cdot 10^{-2}$ моль/л, $[\text{RH}]:[\text{CH}_3\text{COOH}] = 2:3$, $t = 60^\circ$.

** По данным⁴⁰: $[\text{RH}] = 2,6$ моль/л, $[\text{RH}]:[\text{CH}_3\text{COOH}] = 1:1$, $[\text{Co}(\text{Ac})_2] = 3,4 \cdot 10^{-2}$ моль/л, $t = 90^\circ$.

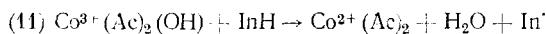
В табл. 3 представлены опытные величины критических концентраций и значения $[InH]_{kp}$, вычисленные по формуле (23) при $n=1$, $\delta=1$, $m=2$, $\gamma=1$. Величина k_t/k_2 в каждом случае измерялась специальными методами.

Из последней графы табл. 3 следует, что опытные значения $[InH]_{kp}$ меньше, чем вычисленные по формуле (23). Несоответствие опытных и вычисленных значений $[InH]_{kp}$ указывает на то, что в системе металла переменной валентности — ингибитор на какой-либо стадии окисления или распада гидроперекиси появляются новые реакции, неучтенные ранее. Для объяснения увеличения эффективности антиоксидантов в присутствии ионов кобальта может быть высказано два предположения.

При вычислении $[InH]_{kp}$ предполагалось, что $\delta=1$. Однако вероятность вырожденного разветвления может быть меньше единицы, если возможна непосредственная реакция комплекса $[ROOH \cdot Co(Ac)_2]$ с ингибитором, в которой образуются валентно-насыщенные соединения:



Второе предположение состоит в том, что возможно взаимодействие ингибитора с ионом металла высшей валентности, в которой образуется радикал In^{\cdot}



Существование этой реакции в механизме ингибированного окисления в присутствии металлов переменной валентности представляется весьма вероятным.

Известно, что феноксильные, нафтоксильные и другие радикалы образуются в реакциях фенолов, нафтолов с гидроперекисями в присутствии солей кобальта и таких соединений, как PbO_2 , $Pb(CH_3COO)_4$, $K_3[Fe(CN)_6]$, которые содержат металл в высшей валентности^{58, 73, 95, 96, 97}. Если радикалы In реагируют с радикалами RO_2 , то наличие реакции (11) увеличивает скорость обрыва цепей.

В работе⁴⁰ показано, что величина критической концентрации ингибиторов с учетом реакции (11) равна (при $\gamma=1$)

$$[InH]_{kp} = \frac{k_2 [RH] n\delta}{k_t} \sigma$$

Параметр σ определяется выражением

$$\frac{\sigma}{1-\sigma} = \frac{k_d [Co^{3+}] [ROOH]}{k_{11} [Co^{3+}] [InH]},$$

где k_d — константа скорости реакции Co^{3+} с $ROOH$ (см. стр. 634). В том случае, если Co^{3+} быстрее реагирует с гидроперекисью, нежели с ингибитором, $\sigma \rightarrow 1$. При $\sigma=1$ для критической концентрации ингибитора получается формула (23). Если же Co^{3+} реагирует преимущественно с ингибитором, то $\sigma < 1$ и величина $[InH]_{kp}$ уменьшается.

Таким образом, образование феноксильных радикалов в реакции Co^{3+} с ингибиторами должно приводить к уменьшению критической концентрации ингибиторов, что и наблюдается экспериментально. Очень резкая остановка процесса окисления при критической концентрации ингибиторов в настоящих опытах полностью подтверждает результаты кинетического анализа о переходе через предельные условия при вырожденном разветвлении цепей. Константа скорости распада гидропе-

рекиси *n*-декана и этилбензола в присутствии ацетата кобальта в условиях настоящих экспериментов является величиною порядка $k_3 \approx \approx 10^{-2}$ сек.⁻¹, а скорость зарождения цепей $w_0 \approx 10^{-10} - 10^{-11}$ моль/л·сек. Таким образом, отношение $k_3/w_0 \geq 10^8 - 10^9$ л/моль, что отвечает зависимостям 1—1' на рис. 4.

Во всех рассмотренных выше случаях предельные явления были связаны с изменением фактора автускорения от положительных к отрицательным значениям в начальных стадиях реакции, т. е. зависимости периодов индукции от величины внешнего параметра — концентрации ингибитора. В работе⁹⁸ наблюдалась остановка начавшейся автокаталитической реакции при достижении предельных условий в ходе процесса.

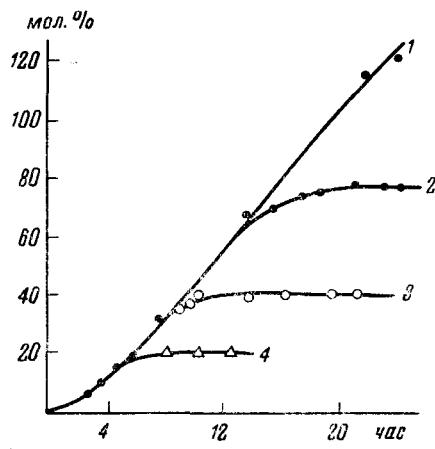


Рис. 10. Кинетические кривые накопления кислот в присутствии перманганата калия: 1 — 0,768 мол.%; 2 — 0,192 мол.%; 3 — 0,384 мол.%; 4 — 0,576 мол.%

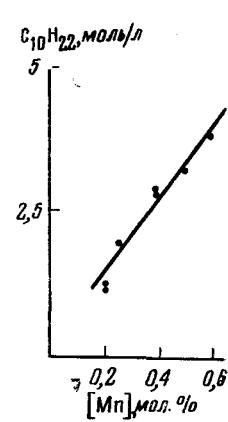


Рис. 11. Зависимость предельной концентрации углеводорода от начальной концентрации перманганата калия

В этой работе было изучено окисление *n*-декана в присутствии перманганата калия, который в реакции окисления *n*-декана так же, как стеарат меди⁹³, выполняет двойственную функцию. Добавка KMnO₄ в концентрациях 0,076—0,576 мол.% в два раза уменьшает период индукции окисления *n*-декана по сравнению с автоокислением при той же температуре ($t = 140^\circ$).

В присутствии KMnO₄ максимальная концентрация перекисей в 3 раза ниже, чем в некатализированной реакции, что связано с участием катализатора в реакции ее радикального распада.

Кроме инициирующей и регулирующей функции была установлена ингибирующая функция перманганата калия. На рис. 10 приведены кинетические кривые накопления кислот при различных концентрациях KMnO₄. Из рис. 10 видно, что развившаяся реакция резко останавливается на различной глубине превращения в зависимости от концентрации KMnO₄. Величина предельного выхода кислот понижается с возрастанием концентрации KMnO₄.

Специальные опыты с удалением перманганата калия показали, что причиной остановки является обрыв цепей с участием соли марганца. Из формулы (23) следует, что предельное условие может быть достигнуто, если углеводород израсходуется до определенной концентрации [RH]_{кр}. На рис. 11 показано, что концентрация углеводорода в момент

остановки реакции линейно зависит от концентрации перманганата калия. Это подтверждает вывод о том, что остановка реакции окисления в присутствии KMnO_4 связана с достижением предельного условия.

В работе⁹⁹ наблюдалось явление критической концентрации растворителя — бензола при окислении растворенного в нем сжиженного бутана при температурах и давлениях, близких к критическим ($170^\circ, 50 \text{ atm}$).

Было обнаружено, что существует некоторая величина соотношения концентраций бутана и бензола

$$\gamma_{kp} = \frac{[\text{RH}]}{[\text{C}_6\text{H}_6] + [\text{RH}]},$$

ниже которой окисление бутана не идет совсем, а выше которой развивается обычная автокатализическая реакция.

Из рис. 12, а видно, что выход уксусной кислоты падает по мере увеличения количества бензола в исходной смеси вплоть до величины, соответствующей $\gamma = 0,28$, при котором реакция полностью прекращается. Это явление можно видеть на рис. 12, б, на котором показана зависимость количества уксусной кислоты, образовавшейся за 2 часа реакции от γ .

В тех случаях, когда для опыта берут смеси $\gamma > 0,28$, реакция идет до тех пор, пока в ходе процесса не достигается значение $\gamma_{kp} = 0,28$ (рис. 12, в).

Предполагается, что в этой реакции радикалы RO_2 присоединяются к молекуле бензола, в результате чего образуются малоактивные радикалы, неспособные к продолжению цепи.

V. ЯВЛЕНИЕ КРИТИЧЕСКОЙ КОНЦЕНТРАЦИИ ИНГИБИТОРОВ ПРИ НЕПРЕРЫВНОМ ОКИСЛЕНИИ УГЛЕВОДОРОДОВ В РЕАКТОРАХ ИДЕАЛЬНОГО СМЕШЕНИЯ (ОТКРЫТЫЕ СИСТЕМЫ)

Все рассмотренные выше экспериментальные данные по критическим явлениям в ингибионном окислении углеводородов и кинетический анализ этого явления относились к периодическим процессам, осуществляющимся в замкнутой системе. В таких процессах исходные вещества вводятся в реакционный сосуд однократно, в начале реакции и вместе с продуктами превращения остаются в пределах реакционного сосуда вплоть до окончания процесса. Однако из экспериментальных данных, полученных в работах^{14, 100, 101}, следует, что наиболее ярко существование предельных условий в реакциях ингибионного окисления углеводородов проявляется при непрерывном проведении процесса в реакторах идеального смешения. Непрерывный способ проведения процесса в реакторах идеального смешения состоит в том, что в реак-

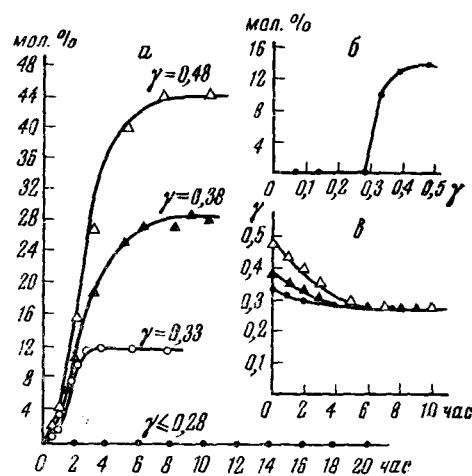


Рис. 12. а — Кинетические кривые накопления уксусной кислоты при окислении сжиженного бутана в бензоле при 170° и давлении 50 atm при различных начальных соотношениях бутана и бензола γ . б — Зависимость количества уксусной кислоты, образовавшейся за 2 часа реакции от γ при 170° и давлении 50 atm . в — Изменение γ в ходе реакции

ционный сосуд объемом V (мл) непрерывно со скоростью u (мл/час) подаются исходные вещества, а часть продуктов превращения с такой же скоростью выводится из сосуда. При этом в результате интенсивного перемешивания должна обеспечиваться единая концентрация компонентов реакции по всему объему сосуда.

Такие незамкнутые системы, представляющие собой струю с полным перемешиванием, получили название открытых систем, поскольку здесь каждый элемент объема «открыт» для поступления новых веществ¹⁰².

Изменение концентрации реагирующих веществ при непрерывном проведении процесса в общем виде можно описать уравнением:

$$\frac{d[A_i]}{dt} = \omega_{\text{обр}} - \omega_{\text{расх}} + v[A_i]_0 - v[A_i].$$

В этом уравнении $\omega_{\text{обр}}$ и $\omega_{\text{расх}}$ — скорости образования и расходования A_i компонента в химических реакциях. Произведение $v[A_i]_0$ представляет собою скорость увеличения концентрации этого компонента в результате его поступления в реакционный сосуд в виде раствора концентрации $[A_i]_0$, член $-v[A_i]$ учитывает уменьшение концентрации компонента A_i за счет отбора продуктов реакции. Параметр v представляет собою отношение $v = u/V$. При таком способе проведения процесса через определенное время концентрация каждого A_i компонента перестает изменяться ($d[A_i]/dt = 0$) в результате того, что сумма скоростей, в которых концентрация вещества увеличивается ($\omega_{\text{обр}} + v[A_i]_0$), равной сумме скоростей, в которых концентрация вещества уменьшается ($\omega_{\text{расх}} + v[A_i]$).

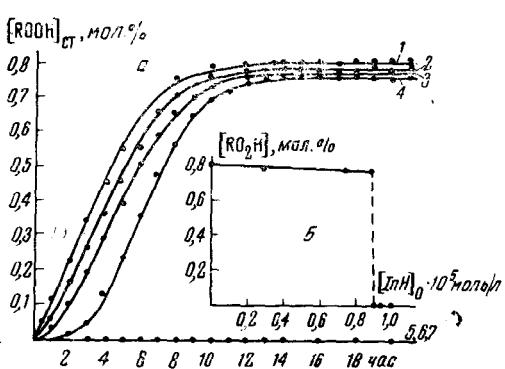


Рис. 13. а — Кинетические кривые накопления гидроперекиси при непрерывном окислении *n*-декана в присутствии *α*-нафтола (в моль/л): 1 — 0,0; 2 — $3 \cdot 10^{-6}$; 3 — $7,5 \cdot 10^{-6}$; 4 — $9,00 \cdot 10^{-6}$; 5 — $9,05 \cdot 10^{-6}$; 6 — $1,2 \cdot 10^{-5}$; 7 — $1,4 \cdot 10^{-5}$. б — Зависимость стационарной концентрации гидроперекиси от начальной концентрации *α*-нафтола

Б

В стационарном режиме ($d[A_i]/dt = 0$) скорости $\omega_{\text{обр}}$ и $\omega_{\text{расх}}$ постоянны, концентрации реагирующих веществ не изменяются сколь угодно долгое время. Установление стационарного режима химической реакции в открытой системе является ее важнейшей особенностью^{103—107}.

В некоторых случаях сложных химических реакций теоретически и экспериментально показана возможность гармонических колебаний вокруг стационарного состояния^{108—111}.

Изучение простых и сложных реакций в стационарном режиме при непрерывном проведении процесса в ряде случаев позволяет решать многие вопросы, связанные с механизмом реакции. В частности, в открытых системах можно изучать нестабильные промежуточные продукты превращения¹⁰³. В работах^{112, 113} предложен новый метод, позволяющий в сложных цепных процессах окисления углеводородов изучать реакционную способность различных веществ при взаимодействии с радикалами RO_2 , измерять скорости образования и расходования продуктов превращения и др.

В работах^{100, 101} было изучено окисление углеводорода в открытой системе в присутствии ингибиторов. На рис. 13 представлено накопление

гидроперекиси при окислении *n*-декана в присутствии ингибитора *a*-нафтола. Реакционный сосуд объемом $V=5$ мл заполнялся *n*-деканом, содержащим *a*-нафтол в различных от опыта к опыту концентрациях, и с самого начала окисления такой же раствор непрерывно, автоматически подавался в сосуд со скоростью $v=2,6$ мл/час. Кислород барботировал через окисляющийся углеводород со скоростью 1,6 л/час, обеспечивая одновременно перемешивание смеси. Из рис. 13 видно, что в отсутствие ингибитора при непрерывной задаче чистого *n*-декана (кривая 1) концентрация продукта реакции — гидроперекиси возрастает до определенной величины (0,8 мол. %), после чего реакция развивается с постоянной скоростью.

Если в реакционный сосуд поступает *n*-декан, содержащий *a*-нафтол, то с увеличением концентрации ингибитора от $3 \cdot 10^{-6}$ до $9 \cdot 10^{-6}$ моль/л период индукции возрастает, однако после выхода из периода индукции устанавливается прежнее стационарное состояние.

При дальнейшем незначительном увеличении концентрации ингибитора от $9 \cdot 10^{-6}$ до $9,05 \cdot 10^{-6}$ моль/л наступает резкое изменение скорости процесса — реакция не выходит из периода индукции, окисление не происходит. Критический характер зависимости периода индукции реакции и концентрации гидроперекиси в стационарном режиме от начальной концентрации ингибитора виден из рис. 13, б.

Такие же критические явления при окислении *n*-декана в открытой системе наблюдались с ингибитором три-(3,5-дитрет.-бутил-4-окси)бензиламином (рис. 14).

Связь явления критической концентрации ингибиторов в непрерывном процессе с механизмом реакции окисления была проанализирована в работе⁹⁴.

Изменение концентрации радикалов $r (= RO_2)$, гидроперекиси $x (= ROOH)$, ингибитора $i (= InH)$ и углеводорода $[RH]$ в открытой системе описывается следующими уравнениями:

$$dr/dt = w_0 + nk_3x - mk_ir - k_5r^2 = 0 \quad (25)$$

$$dx/dt = k_2[RH]r - (k_3 + k'_3 + v)x \quad (26)$$

$$di/dt = -k_ir - vi + vi_0 \quad (27)$$

$$d[RH]/dt = -k_2r[RH] - v[RH] + vi_0 \quad (28)$$

В условиях опытов, представленных на рис. 13 и 14, в реакционный сосуд непрерывно поступают углеводород и ингибитор со скоростью $v[RH]_0$ и vi_0 соответственно, и из реакционного сосуда непрерывно выводятся углеводород, ингибитор, гидроперекись и другие продукты реак-

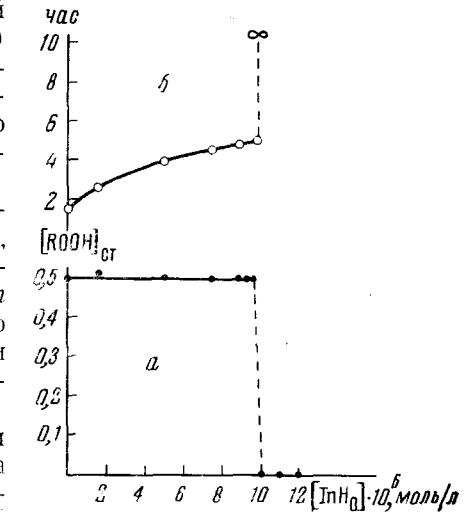


Рис. 14. Зависимость стационарной концентрации гидроперекиси *n*-декана (а) и периода индукции (б) от концентрации три-(3,5-дитрет.-бутил-4-окси)бензиламина при скорости поступления растворов ингибитора в реакционный сосуд $v=1,83 \cdot 10^{-4}$ сек.⁻¹ при 135°

ции со скоростью $-v[RH]$, $-vi$, $-vx$ соответственно, где $[RH]$, i , x — концентрации соответствующих веществ в реакционном сосуде. Изменение концентрации радикалов за счет отбора оксидата ($-vr$) незначительно, и его можно не учитывать. В уравнении для dx/dt не учитывается образование гидроперекиси в реакции обрыва цепи на ингибиторе, что справедливо при достаточно длинных цепях ($v > 1$). При длинных цепях параметр γ , который определяет участие радикалов RO и OH в продолжении цепей, близок к единице, и реакции этих радикалов с ингибитором можно не рассматривать. Предполагается, что радикалы I_n участвуют только в обрыве цепей.

Уравнения для dr/dt и dx/dt при $k_5 r^2 \ll mk_i ri$ совместно можно представить в виде:

$$dx/dt = vw_0 + \varphi x,$$

где $v = k_2 [RH]/mk_i i$ — длина цепи, $\varphi = k_3(v - 1/\delta)$ — фактор автускорения, $\delta = k_3/k_2 + k_3 + v$ — вероятность вырожденного разветвления цепей в непрерывном процессе.

Особенностью непрерывного проведения реакций при полном перемешивании компонентов реагирующей смеси является установление стационарных концентраций исходных веществ $[RH]_{ct}$, i_{ct} и продуктов реакции x_{ct} , когда процесс протекает с постоянной скоростью, т. е. $dx/dt = 0$, $di/dt = 0$, $d[RH]/dt = 0$.

$$vw_0 + \varphi x_{ct} = 0 \quad (26')$$

$$-k_i i_{ct} r_{ct} - vi_{ct} + vi_0 = 0 \quad (27)$$

$$-k_2 r_{ct} [RH]_{ct} - v [RH]_{ct} + v [RH]_0 = 0$$

Из уравнения (26') следует, что в стационарном режиме непрерывного окисления при обрыве цепей на ингибиторе фактор автускорения должен быть всегда отрицательным ($\varphi < 0$), поскольку vw_0 и $x > 0$. Поэтому концентрация ингибитора в стационарном режиме i_{ct} должна быть больше некоторой величины $i_{\varphi=0}$, при которой фактор автускорения равен нулю

$$i_{ct} > i_{\varphi=0} = \frac{k_2 [RH] n \delta}{mk_i} \quad (29)$$

Обозначим стационарное состояние, которое устанавливается в реакции окисления в присутствии ингибитора, состоянием I. В стационарном состоянии I скорость превращения углеводорода очень мала. Из уравнения (26') следует, что концентрация гидроперекиси x_{ct} при $\varphi < 0$ равна:

$$x_{ct} = \frac{vw_0}{|\varphi|} = \frac{w_0}{nk_3(i_{ct}/i_{\varphi=0} - 1)}$$

Например, при $i_{ct}/i_{\varphi=0} = 1,4$ концентрация промежуточного продукта равна $x_{ct} = 1,1w_0/k_3$ (при $n = 2$) и вплоть до значения $w_0/k_3 = 5 \cdot 10^{-4}$ моль/л гидроперекись в стационарном состоянии I нельзя обнаружить обычным подметическим методом анализа.

Если в ходе окисления концентрация ингибитора уменьшится до величины $i_{\varphi=0}$, то фактор автускорения процесса станет равным нулю.

Из уравнения (26') следует, что при $\varphi \geq 0$ реакция не может прийти к стационарному состоянию I. При $\varphi > 0$ реакция развивается с авто-

ускорением, концентрация радикалов r увеличивается, ингибитор расходуется. При этом устанавливается новое стационарное состояние II, связанное с большими скоростями автоускоренного развития процесса окисления.

Процесс окисления углеводорода в присутствии ингибитора в открытой системе был моделирован путем численного интегрирования уравнений (25) — (28) на электронно-счетной машине. Для моделирова-

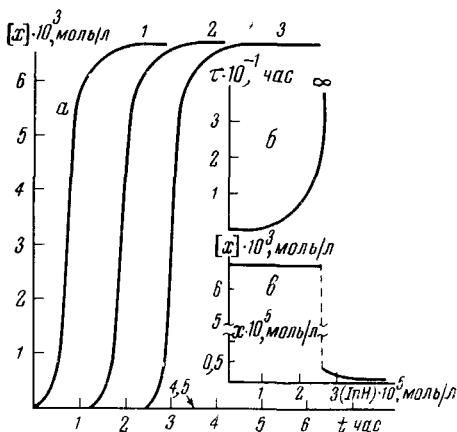


Рис. 15. а — Расчетные кинетические кривые накопления гидроперекиси при непрерывном окислении углеводорода в присутствии ингибитора: 1 — 0,0; 2 — 0,8 $[i_0]_{\text{кр}}$; 3 — 0,96 $[i_0]_{\text{кр}}$; 4 — 1,04 $[i_0]_{\text{кр}}$; 5 — 1,2 $[i_0]_{\text{кр}}$. б — Изменение периода индукции в присутствии ингибитора при непрерывном окислении. в — Зависимость стационарной концентрации гидроперекиси от концентрации ингибитора

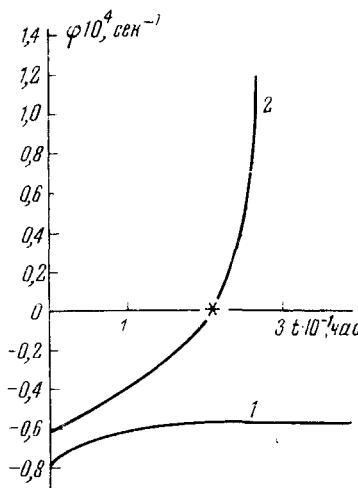


Рис. 16. Изменение фактора автоускорения в ходе непрерывного окисления углеводорода при концентрациях ингибитора: 1 — $[i_0] = 1,04 [i_0]_{\text{кр}}$, 2 — $[i_0] = 0,96 [i_0]_{\text{кр}}$

ния были выбраны параметры и элементарные константы скоростей, полученные экспериментально в условиях автоокисления углеводородов в жидкой фазе: $w_0 = 10^{-10}$ моль/л · сек, $[\text{RH}] = 5,0$ моль/л, $k_2 = 2,0$ моль $^{-1}$ л · сек $^{-1}$, $k_4 = 2 \cdot 10^5$ моль $^{-1}$ л · сек, $k_5 = 2 \cdot 10^7$ моль $^{15} \cdot$ л · сек $^{-1}$, $k_3 = 10^{-4}$ сек $^{-1}$, $k'_3 = 0$, $v = 1,7 \cdot 10^4$ сек $^{-1}$, $m = 1$, $n = 1$.

На рис. 15 представлены расчетные кинетические кривые накопления промежуточного продукта, а также изменение его концентрации в стационарном режиме и периода индукции процесса при различных концентрациях ингибитора. Из рис. 13, 14 и 15 видно, что расчетные зависимости полностью воспроизводят закономерности, которые наблюдаются экспериментально.

На рис. 16 представлено изменение фактора автоускорения процесса при концентрациях ингибитора $[i_0] = 0,96 [i_0]_{\text{кр}}$ (кривая 2) и $[i_0] = 1,04 [i_0]_{\text{кр}}$ (кривая 1). При концентрации ингибитора немного больше критической, фактор автоускорения остается отрицательным вплоть до установления стационарного режима. При этой концентрации ингибитора окисление углеводорода происходит с ничтожно малой скоростью (рис. 15, а). При концентрации ингибитора меньше критической фактор автоускорения вначале отрицателен, затем проходит через нуль и

далее принимает положительные значения. В этом случае реакция развивается с автоускорением (кривая 3, рис. 15). Таким образом, критические явления в открытой системе представляют собою переход от стационарного развития процесса ($\varphi < 0$) к автоускоренному ($\varphi > 0$) так же, как это имеет место в замкнутой системе. Однако предельные условия окисления в открытой системе проявляются очень резко, и ярко выраженные критические явления наблюдаются даже в таких условиях, когда в замкнутых системах переход через $\varphi = 0$ не сопровождается сколько-нибудь резким изменением скорости процесса (рис. 4, кривая 3). Причина этого становится ясной из сопоставления рис. 16 и 5, б; 6, б, на которых представлено изменение фактора автоускорения в непрерывном и периодическом процессах.

В периодическом процессе ингибитор вводится в окисляющийся углеводород однократно, в начале реакции и непрерывно расходуется в ходе превращения. Время стационарного развития реакции (при $\varphi < 0$) в замкнутой системе ограничено временем израсходования ингибитора до критической концентрации, и при любой начальной концентрации ингибитора, больше $[InH]_{kp}$, произойдет переход от стационарного режима процесса к автоускоренному ($\varphi > 0$), когда ингибитор израсходуется до критической концентрации.

В открытой системе реакция не может выйти из стационарного режима ($\varphi < 0$) бесконечно долгое время. Преимущество открытой системы в смысле проявления предельных условий процесса было подчеркнуто в работе¹¹⁴, в которой были проанализированы условия воспламенения в экзотермической реакции, протекающей в струе с полным перемешиванием при адиабатичности системы. «Граница между самовоспламенением и стационарным режимом абсолютно резка; физически это связано с тем, что в струе с непрерывной подачей вещества мы можем предоставить системе неопределенно долгое... время для выявления стационарности или нестационарности режима».

Возможность существования нескольких стационарных состояний открытой системы, в которой осуществляется сложный процесс, состоящий из совокупности моно- и бимолекулярных реакций между N компонентами, была показана теоретически в работе¹¹⁵. В частности показано, что в реакции окисления при непрерывной подаче в реактор ингибитора вместе с исходным углеводородом должно быть два устойчивых стационарных состояния.

Величину критической концентрации ингибитора в открытой системе можно определить из уравнений (26') и (27'). Совместно эти уравнения можно представить в виде:

$$\chi_{ct}^2 - \chi_{ct} \left[\frac{(mv i_0 - w_0)}{nk_3} - \frac{vk_2 [RH]_{ct}}{kk_i} \right] + \frac{vw_0 k_2 [RH]_{ct}}{nk_3 kk_i} = 0.$$

Это уравнение при $|i_0| > [i_0]_{kp}$ имеет два положительных корня. Меньший корень соответствует стационарному состоянию I, больший корень определяет неустойчивое состояние. При $|i_0| = [i_0]_{kp}$ оба корня равны, а при $|i_0| < [i_0]_{kp}$ уравнение не имеет положительных корней. Таким образом, величина $[i_0]_{kp}$ определяется из условия равенства корней приведенного выше уравнения и равна

$$[i_0]_{kp} = (\sqrt{i_{\varphi=0}} + \sqrt{w_0/m})^2 \quad (30)$$

Из величины критической концентрации ингибитора $[i_0]_{kp}$, согласно формулам (29) и (30), можно определить относительную активность k_i/k_2 инги-

биторов в реакциях с радикалами цепи. Для ингибиторов α -нафтола и три(3,5-дигидротет-бутил-4-окси)бензиламина величина k_i/k_2 , определенная из экспериментальных данных (рис. 13 и 14), оказалась разной $3,8 \cdot 10^5$ и $6,5 \cdot 10^4$ соответственно. Эти значения очень близки к величинам $5,8 \cdot 10^5$ (α -нафтол) и $8,5 \cdot 10^4$ [три(3,5-дигидротет-бутил-4-окси)бензиламин], которые были определены независимым путем из опытов по инициированному окислению *n*-декана и хемилюминесцентным методом⁷⁰.

Таким образом, замечательное свойство цепных разветвленных процессов — существование критических (предельных) явлений — отчетливо и многообразно проявляется и при протекании медленно развивающихся нестационарных процессов с вырожденными разветвлениями цепи. Яркие критические эффекты имеют место для процессов окисления органических веществ, особенно в конденсированном состоянии (жидкая фаза). Наличие этих эффектов, столь наглядно подтверждающих цепной разветвленный характер протекания соответствующих процессов, несомненно должно учитываться при создании общей теории действия ингибиторов (антиоксидантов) и сыграет свою роль при разработке оптимальных условий использования ингибиторов на практике, например, для подавления нежелательных окислительных превращений.

ЛИТЕРАТУРА

- Н. И. Семенов, ЖФХ, 3, 4 (1933).
- Н. И. Семенов, Цепные реакции, Л., ОНТИ, Госхимтехиздат, 1934, стр. 102.
- Н. С. Ениколопян, ЖФХ, 30, 769 (1956).
- Н. С. Ениколопян, ДАН, 112, 93 (1957).
- Н. С. Ениколопян, Докт. диссертация, ИХФ АН СССР, М., 1959.
- Е. Т. Денисов, Изв. АН СССР, ОХН, 1959, 2100.
- Н. Н. Семенов, Сб. Проблемы окисления углеводородов, Изд. АН СССР, М., 1959, стр. 13.
- Н. Н. Семенов, Усп. химии, 20, 4 (1951).
- Н. Н. Семенов, О некоторых проблемах химической кинетики и реакционной способности, Изд. АН СССР, М., 1958, стр. 499, 585, 632.
- R. Sprengle, J. Chem. Soc., 1932, 686.
- П. И. Садовников, ЖФХ, 9, 575 (1937).
- П. С. Шантарович, ЖФХ, 9, 700 (1937).
- R. G. Nogrish, J. D. Reagh, Proc. Roy. Soc., A176, 429 (1940).
- А. Б. Гагарина, З. К. Майзус, Н. М. Эмануэль, ДАН, 135, 354 (1961).
- Ю. А. Шляпников, В. Б. Миллер, М. Б. Нейман, Е. С. Торсуева, ДАН, 151, 148 (1963).
- Н. Н. Семенов, А. Е. Шилов, Кинетика и катализ, 6, 3 (1965).
- Н. В. Фок, А. Б. Налбандян, Вопросы химической кинетики, катализа и реакционной способности, М., Изд. АН СССР, 1955, стр. 219.
- I. H. Knox, R. G. W. Nogrish, Proc. Roy. Soc., A222, 151 (1954).
- С. С. Поляк, В. Я. Штерн, ЖФХ, 27, 341, 631, 950 (1963).
- С. С. Поляк, В. Я. Штерн, ДАН, 95, 1231 (1954).
- Л. В. Кармилова, Н. С. Ениколопян, А. Б. Налбандян, ЖФХ, 34, 960 (1960).
- Л. В. Кармилова, Н. С. Ениколопян, А. Б. Налбандян, ЖФХ, 31, 851 (1957).
- И. А. Антонова, В. А. Кузьмин, Р. И. Мошкина, М. Б. Нейман, А. Б. Налбандян, Г. И. Феклисов, Изв. АН СССР, ОХН, 1955, 789.
- В. Я. Штерн, ЖФХ, 28, 613 (1954).
- Л. В. Кармилова, Н. С. Ениколопян, А. Б. Налбандян, Н. Н. Семенов, ЖФХ, 34, 1176 (1960).
- А. Б. Налбандян, ДАН АрмССР, 9, № 13, 101 (1948).
- Е. Т. Денисов, Кинетика и катализ, 53, (1963).
- З. К. Майзус, Н. М. Эмануэль, В. Н. Яковleva, ДАН, 131, 351 (1960); 143, 366 (1962).
- Л. С. Вартанян, З. К. Майзус, Н. М. Эмануэль, ЖФХ, 30, 862 (1956).
- И. В. Березин, Б. Г. Дзантиев, Н. Ф. Казанская, Л. И. Синочкина, Н. М. Эмануэль, ЖФХ, 31, 537 (1957).

31. J. R. Thomas, O. L. Hargreaves, *J. Phys. Chem.*, **63**, 1027 (1959).
32. И. П. Скибидя, З. К. Майзус, Н. М. Эмануэль, ДАН, **131**, 880 (1960).
33. В. С. Пудов, М. Б. Нейман, Изв. АН СССР, ОХН, **1962**, 932.
34. Д. Г. Кнорре, З. К. Майзус, Н. М. Эмануэль, ДАН, **123**, 123 (1958).
35. A. Farkas, E. Passaglia, *J. Am. Chem. Soc.*, **72**, 3333 (1950).
36. C. F. H. Tipper, *J. Chem. Soc.*, **1953**, 1675.
37. И. В. Захаров, В. Я. Шляпинтох, ДАН, **150**, 1069 (1963).
38. A. E. Woodward, R. B. Mesrobian, *J. Am. Chem. Soc.*, **75**, 6189 (1953).
39. З. Г. Козлова, В. Ф. Цепалов, В. Я. Шляпинтох, Тр. по химии и хим. технол. (г. Горький), 1961, вып. I, 95.
40. А. Б. Гагарина, Кандид. диссертация, ИХФ АН СССР, М., 1965.
41. Е. Т. Денисов, Кандид. диссертация, МГУ, 1956.
42. Х. С. Багдасарьян, Теория радикальной полимеризации, Изд. АН СССР, М., 1959, стр. 32.
43. З. К. Майзус, Н. М. Эмануэль, В. Н. Яковлева, ДАН, **131**, 351 (1960).
44. G. H. Denison, *Ind. Eng. Chem.*, **36**, 477 (1944).
45. G. W. Kepnerly, W. L. Patterson, Там же, **48**, 1917 (1956).
46. G. H. Denison, P. C. Condit, Там же, **41**, 944 (1949).
47. C. Willing, R. Rabinowitz, *J. Am. Chem. Soc.*, **81**, 1243 (1959).
48. D. Deppe, W. Goodyear, Там же, **82**, 1939 (1960).
49. С. И. Басс, С. С. Медведев, ЖФХ, **36**, 2537 (1962).
50. L. Bateman, G. Gee, *Trans. Faraday Soc.*, **47**, 155 (1951).
51. H. R. Cooper, H. W. Melville, *J. Chem. Soc.*, **1951**, 1933.
52. В. Ф. Цепалов, В. Я. Шляпинтох, ДАН, **124**, 883 (1959).
53. А. Л. Бучаченко, К. Я. Каганская, М. Б. Нейман, А. А. Петров, Кинетика и катализ, **2**, 44 (1961).
54. А. А. Вичутинский, ДАН, **157**, 150 (1964).
55. H. W. Melville, S. Richards, *J. Chem. Soc.*, **1954**, 994.
56. C. H. Bamford, M. I. S. Dewars, *Proc. Roy. Soc.*, **A198**, 252 (1949).
57. Е. Т. Денисов, Н. М. Эмануэль, Усп. химии, **27**, 563 (1961).
58. K. U. Ingold, *Chem. Revs.*, **61**, 563 (1961).
59. Н. М. Эмануэль, Ю. Н. Лясковская, Торможение процессов окисления жиров, Пищепромиздат, М., 1961.
60. М. Б. Нейман, Усп. химии, **33**, 28 (1964).
61. В. Ф. Цепалов, В. Я. Шляпинтох, ДАН, **124**, 883 (1959).
62. А. Л. Бучаченко, К. Я. Каганская, М. Б. Нейман, А. А. Петров, Кинетика и катализ, **2**, 44 (1961).
63. J. A. Howard, K. U. Ingold, *Canad. J. of Chem.*, **40**, 1851 (1962); **42**, 2324 (1964).
64. L. L. Bolland, P. ten Have, *Trans. Faraday Soc.*, **43**, 201 (1947); *Disc. Faraday Soc.*, **2**, 252 (1947).
65. A. F. Bickel, E. C. Koouman, *J. Chem. Soc.*, **1956**, 2215; **1957**, 2217.
66. E. Müller, K. Ley, *Ber.*, **88**, 601 (1955).
67. О. Н. Карпухин, Кандид. диссертация, ИХФ АН СССР, М., 1963.
68. K. Bodendorff, *Ber.*, **65B**, 1608 (1933).
69. О. Н. Карпухин, В. Я. Шляпинтох, Н. В. Золотова, Изв. АН СССР, ОХН, **1963**, 1718.
70. Е. Т. Денисов, Кинетика и катализ, **4**, 508 (1963).
71. В. В. Ершов, А. А. Володькин, Г. Н. Богданов, Усп. химии, **39**, 154 (1963).
72. А. Л. Бучаченко, Стабильные радикалы, Изд. АН СССР, М., 1963.
73. А. Л. Бучаченко, М. С. Хлоплянкина, М. Б. Нейман, ДАН, **143**, 146 (1962).
74. C. E. Hammond, C. E. Boozer, C. E. Hamilton, I. N. Sen, *J. Am. Chem. Soc.*, **77**, 3238 (1955).
75. Г. В. Карпухина, З. К. Майзус, ДАН, **152**, 110 (1963).
76. J. R. Thomas, *J. Am. Chem. Soc.*, **86**, 4807 (1964).
77. М. Б. Нейман, Ю. Г. Мамедова, П. Бленке, А. Л. Бучаченко, ДАН, **144**, 392 (1962).
78. L. R. Mahoney, F. C. Ferris, *J. Am. Chem. Soc.*, **85**, 2345 (1963).
79. J. R. Thomas, Там же, **85**, 591, 2166 (1963).
80. Ю. А. Шляпников, В. Б. Миллер, М. Б. Нейман, Е. С. Торсуева, Высокомол. соед., **4**, 1228 (1962).
81. Б. А. Громов, В. Б. Миллер, М. Б. Нейман, Е. С. Торсуева, Ю. А. Шляпников, Там же, **6**, 1895 (1964).
82. В. Б. Миллер, Ю. А. Шляпников, ЖФХ, **34**, 2418 (1965).
83. Г. И. Лихтенштейн, Я. Г. Урман, Высокомол. соед., **5**, 1016 (1963).
84. Г. И. Лихтенштейн, Э. А. Сокolina, ЖФХ, **37**, 1596 (1963).

85. Д. Г. Кнорре, ЖФХ, **29**, 1285 (1955).
86. Е. Т. Денисов, ЖФХ, **32**, 99 (1958).
87. А. Б. Гагарина, ЖФХ, **39**, 2503 (1965).
88. Е. Т. Денисов, Кинетика и катализ, **4**, 53 (1963).
89. Г. И. Лихтенштейн, ЖФХ, **37**, 1515 (1963).
90. А. С. Кузьминский, Н. Н. Лежнев, ЖФХ, **24**, 539 (1950).
91. Г. Е. Заиков, З. К. Майзус, Н. М. Эмануэль, ДАН, **140**, 539 (1961); Нефтехимия, **4**, 91 (1964).
92. R. H. Rosenwald, J. R. Hoatson, J. A. Chenicen, Ind. Eng. Chem., **42**, 1962 (1950).
93. Д. Г. Кнорре, Л. Г. Чучукина, Н. М. Эмануэль, ЖФХ, **33**, 877 (1959).
94. З. Г. Козлова, Г. Ф. Тарасова, В. Ф. Цепалов, В. Я. Шляпинтох, Изв. АН СССР (в печати).
95. С. Д. Соок, R. C. Woodworth, J. Am. Chem. Soc., **75**, 6242 (1953).
96. Г. Н. Богданов, В. В. Ершов, Изв. АН СССР, ОХН, **1963**, 1084.
97. Г. Н. Богданов, М. С. Постникова, Н. М. Эмануэль, Изв. АН СССР, ОХН, **1963**, 173.
98. В. М. Гольдберг, Л. К. Обухова, Н. М. Эмануэль, Нефтехимия, **2**, 229 (1962).
99. Э. А. Блюмберг, А. Д. Малиевский, Н. М. Эмануэль, ДАН, **136**, 1130 (1961).
100. А. Б. Гагарина, З. К. Майзус, Н. М. Эмануэль, ДАН, **140**, 153 (1961).
101. А. Б. Гагарина, Изв. АН СССР, сер. хим., **1963**, 1728.
102. И. П. Скибид, Кандид. диссертация, ИХФ АН СССР, М., 1964.
103. K. G. Denbigh, M. Hicks, F. M. Page, Trans. Faraday Soc., **44**, 479 (1948).
104. Н. И. Кириллов, ЖПХ, **13**, 978 (1940).
105. М. Ф. Нагиев, Основы химической кинетики промышленных систем, Баку, 1950.
106. M. M. Horrigh, I. I. Nermans, J. Polymer Sci., **11**, 325 (1953).
107. А. Г. Пасынский, О. А. Вироевец, Биохимия, **24**, 332 (1956).
108. A. Lotka, J. Am. Chem. Soc., **42**, 1595 (1920).
109. Д. А. Франк-Каменецкий, И. Е. Сальников, ЖФХ, **17**, 79 (1943).
110. A. F. Moore, Trans. Faraday Soc., **45**, 1099 (1949).
111. Д. А. Франк-Каменецкий, Диффузия и теплопередача в химической кинетике, Изд. АН СССР, М.—Л., 1947.
112. И. П. Скибид, З. К. Майзус, Н. М. Эмануэль, ДАН, **144**, 170 (1962); **149**, 1111 (1963).
113. И. П. Скибид, З. К. Майзус, Н. М. Эмануэль, Нефтехимия, **4**, 82 (1964).
114. Я. Б. Зельдович, Журн. техн. физ., **11**, 497 (1941).
115. В. М. Андреев, ЖФХ, **36**, 42 (1962).

Ин-т химической физики
АН СССР