

УДК 541.127; 547.1

**КИНЕТИКА ОКИСЛЕНИЯ СМЕСЕЙ ОРГАНИЧЕСКИХ
ВЕЩЕСТВ В ЖИДКОЙ ФАЗЕ***Кучер Р. В., Онейда И. А.*

Обобщены имеющиеся в литературе данные по кинетике соокисления органических веществ кислородом в жидкой фазе. Проанализированы способы определения констант скоростей реакций продолжения цепи пероксидными радикалами при окислении смесей. Представлены экспериментально измеренные кинетические параметры соокисления бинарных смесей органических соединений разных классов. Рассмотрены общие закономерности кинетики реакций окисления в смесях. Показаны пути регулирования скорости и селективности процесса окисления отдельных компонентов смеси.

Библиография — 111 ссылок.

ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение	765
II. Кинетика неразветвленных радикально-цепных процессов окисления смесей	766
III. О способах определения констант скорости элементарных реакций в процессах соокисления	769
IV. Окисление бинарных смесей органических веществ	773
V. Селективность процессов превращения компонентов при соокислении	781

I. ВВЕДЕНИЕ

Одним из наиболее разработанных направлений в исследовании процессов окисления органических веществ является теория гомолитического окисления органических веществ в жидкой фазе. К настоящему времени детально исследована кинетика и механизм окисления представителей многих классов органических соединений [1—5]. Однако следует отметить, что из-за образования по ходу процесса реакционноспособных кислородсодержащих продуктов, которые затем вступают в реакцию, окисление индивидуальных веществ происходит только в самой начальной стадии реакции. На дальнейших стадиях процесс протекает как сопряженное окисление исходного вещества с первичными продуктами его окисления, что, как правило, является основной причиной низкой селективности по целевому продукту на глубоких степенях превращения.

Для регулирования процесса окисления, увеличения его скорости и селективности нужно знать основные закономерности совместного окисления разных веществ, в частности, параметры так называемых «перекрестных» реакций, необходимые для установления связи между строением и реакционной способностью молекул и радикалов в элементарных реакциях окисления.

К настоящему времени путем изучения окисления смесей получен ряд важных для теории и практики жидкофазного окисления результатов. К ним, в первую очередь, относится обнаружение таких систем, в которых при окислении промежуточные радикалы одного вещества выступают в качестве реагентов в реакции с другим веществом, что приводит к образованию целевого продукта. Примером такой реакции является совместное окисление альдегидов с ненасыщенными углеводородами, детально исследованное в работах Эмануэля с сотр. [6—9]. Такая реакция была предложена [6] в качестве эффективного метода получения окисей олефинов.

Сопряженному окислению олефинов с альдегидами посвящены многочисленные работы (см. обзор [10]). Показано [11—13], что при окислении смесей декана с этилбензолом наблюдаются критические явления, что обусловлено реакциями алькильных радикалов с углеводородами; вклад этих реакций в общую кинетику процесса очень значителен и полностью определяет ее особенности в данных условиях. В работах [14, 15] изучено сопряженное окисление бензола и спиртов молекулярным кислородом в водных растворах при 430—470 К. Бензол в этих условиях устойчив к окислению, в условиях же соокисления образуется фенол, а гидроксилирующим агентом в этом случае является пероксирадикал HOO^\cdot . Детально исследованы [4, 16] сопряженные реакции, приводящие к декарбоксилированию органических кислот как при их индивидуальном окислении, так и в смесях с другими веществами; установлены кинетические закономерности процесса. Влияние различных факторов на кинетику сопряженного окисления бензола и циклогексана при 460—520 К изучено в работах [17, 18].

Исследована кинетика совместного окисления в системах, содержащих алкилароматические углеводороды и бензальдегид [19, 20]. В работах [21—24] изучены кинетические закономерности совместного окисления низших олефинов, и показано значительное влияние состава смесей и условий проведения реакции на выход окиси олефина и других продуктов окисления. Аспекты практического применения реакций окисления смесей углеводородов рассмотрены в [25, 26].

Работы по совместному окислению органических веществ в жидкой фазе условно можно разделить на две группы. К первой относятся исследования реакций, проходящих в режиме разветвленного цепного процесса, который проводится до больших глубин превращения, кинетика процесса в этом случае описывается громоздкой системой нелинейных дифференциальных уравнений, решение которой возможно только численными методами на ЭВМ. Теоретический анализ кинетики таких процессов связан с многими трудностями и может быть выполнен лишь для отдельных упрощенных случаев. Другая группа работ посвящена изучению процессов соокисления, проходящих в условиях неразветвленной цепной реакции до небольших степеней превращения исходных веществ. Здесь схема реакции значительно проще и имеется возможность определения кинетических параметров всех элементарных актов. В настоящем обзоре обсуждаются в основном результаты работ, относящихся ко второй группе.

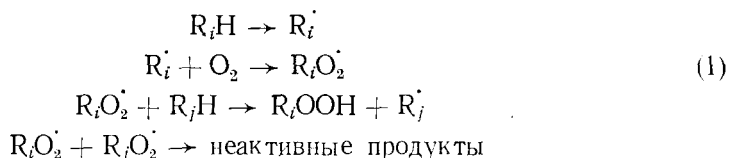
II. КИНЕТИКА НЕРАЗВЕТВЛЕННЫХ РАДИКАЛЬНО-ЦЕПНЫХ ПРОЦЕССОВ ОКИСЛЕНИЯ СМЕСЕЙ

Строгий анализ кинетики процесса окисления смесей значительно облегчается, если реакцию проводить в таких условиях, когда отсутствует разветвление цепи. В работе [27] впервые была исследована и проанализирована кинетика окисления бинарной смеси в условиях неразветвленной цепной реакции. Ее авторы для описания зависимости скорости окисления от состава использовали известное уравнение сополимеризации Мэйо—Уоллинга [28]. В дальнейшем это уравнение в той или другой модификации использовано при исследовании многих бинарных смесей органических веществ.

Общий подход к решению кинетических задач, возникающих при описании цепных неразветвленных процессов в многокомпонентных системах с участием различных по строению свободных радикалов, разработан в [29]. Используя этот подход, можно описать кинетику реакций соокисления, протекающих с квадратичным, линейным или смешанным обрывом цепей, а также в условиях малых давлений кислорода, когда нельзя пренебречь реакциями алкильных радикалов. Единственным ограничением для его применения является необходимость достаточно длинных цепей.

Применительно к простейшему случаю — реакции окисления многокомпонентной смеси, протекающей с длинными цепями при иницииро-

вании со скоростью W_i , давлении кислорода, обеспечивающим полное превращение алкильных радикалов в пероксидные, и квадратичном обрыве цепей схема реакции записывается следующим образом:



Значения i, j изменяются в пределах от 1 до n , где n — число компонентов. В условиях стационарности и длинных цепей реакции будут справедливы равенства:

$$W_i = \sum_{ij} k_{tij} [R_iO_2\dot{O}] [R_jO_2\dot{O}] \quad (2)$$

$$\sum_j k_{pij} [R_iO_2\dot{O}] [R_jH] = \sum_j k_{pji} [R_jO_2\dot{O}] [R_iH] \quad (3)$$

Систему уравнений можно записать так:

$$\sum_j (k_{tij} [R_jH] - b_i \delta_{ij}) [R_jO_2\dot{O}] = 0 \quad (4)$$

где $b_i = \sum_j k_{pij} [R_jH]$, δ_{ij} — символ Кронекера. Решения этой системы имеют вид

$$[R_jO_2\dot{O}] = CA_{kj} \quad (5)$$

где A_{kj} — алгебраическое дополнение элемента a_{kj} в определителе системы уравнений (4). Константа C определяется из уравнений (2) и (5):

$$C = \left[W_i / \left(\sum_{ij} k_{tij} A_{ki} A_{kj} \right) \right]^{1/2} \quad (6)$$

Аналогично может быть определена константа C и для процессов с линейным и смешанным обрывом цепей.

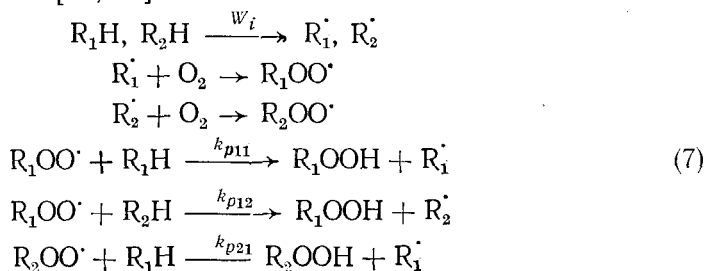
Скорость расходования каждого из компонентов описывается выражением [29]:

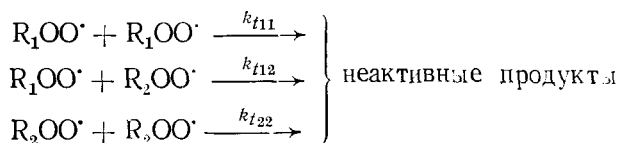
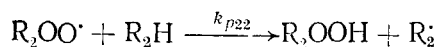
$$\frac{d[R_iH]}{dt} = C \sum_j k_{pji} A_{kj} [R_iH]$$

а общая скорость реакции определяется как сумма скоростей расходования всех компонентов:

$$W = C \sum_{ij} k_{pij} A_{ki} [R_jH]$$

Важным частным случаем многокомпонентной системы является двухкомпонентная, исследованию которой посвящено значительное число как теоретических, так и экспериментальных работ. Полную схему инициированного окисления бинарной смеси при давлениях кислорода, достаточно высоких для того, чтобы можно было пренебречь всеми реакциями алкильных радикалов, кроме их взаимодействия с кислородом, записывается так [27, 28]:





Уравнение для суммарной скорости окисления в этом случае принимает вид:

$$W = W_i^{1/2} \frac{r_1 [R_1H]^2 + 2 [R_1H] [R_2H] + r_2 [R_2H]^2}{\left(\frac{r_1^2}{a_1^2} [R_1H]^2 + 2\Phi \frac{r_1 r_2}{a_1 a_2} [R_1H] [R_2H] + \frac{r_2^2}{a_2^2} [R_2H]^2 \right)^{1/2}} \quad (8)$$

где $r_i = k_{p1i}/k_{p2i}$; $a_i = k_{p1i}/k_{t1i}^{1/2}$; $\Phi = k_{t12}/(k_{t11} k_{t22})^{1/2}$. Анализ этого уравнения [30] позволил получить выражение для оценки влияния добавок одного из компонентов на общую скорость окисления, а также на скорость окисления каждого из компонентов. Проанализирована форма кривой, описывающей зависимости общей скорости реакции от соотношения между концентрациями компонентов смеси при изменении кинетических параметров [30], а также от абсолютных значений констант скорости обрыва цепи при окислении каждого из компонентов [31]. Исследована [32—34] форма кривых зависимости общей скорости окисления бинарной смеси и отдельных компонентов в ней от состава.

Упростить выражение для зависимости скорости соокисления от состава можно следующим образом [34]. Концентрации компонентов выразим через их объемные доли, т. е. $[R_1H] = [R_1H]_0 (1-x)$ и $[R_2H] = [R_2H]_0$, где x — объемная доля второго компонента, а $[R_1H]_0$ и $[R_2H]_0$ — молярные концентрации компонентов.

Критерием, который является сравнительно не сложной функцией параметров соокисления и позволяет количественно разграничить разные типы кривых соокисления, являются граничные значения производных W по x . Так, при $x \rightarrow 0$, выражение для такой производной имеет вид:

$$\left(\frac{dW}{dx} \right)_{x \rightarrow 0} = W_i^{1/2} (2a_1 [R_2H]_0 / r_1 - a_1 [R_1H]_0 - \Phi r_2 a_1^2 [R_2H]_0 / r_1 a_2)$$

Рассмотрим три частных случая, которые возможны для каждого из граничных значений производных, т. е. производных при $x=1$ и $x=0$.

1. Тангенс угла наклона касательной в граничной точке равен нулю — прямые AA_1 , BB_1 на рис. 1, т. е. производная равна нулю.

2. Направление касательной совпадает с линией, соединяющей скорости окисления индивидуальных компонентов — случай линейной зависимости.

3. Направление касательной совпадает с линией, описывающей изменение скорости окисления индивидуального компонента в инертном растворителе, линии AA_3 , BB_3 на рис. 1.

Записав и упростив соответствующие каждому случаю равенства, получим набор выражений, описывающих связь между параметрами соокисления при данном граничном значении производной; они записаны на соответствующих линиях на рис. 1. Обозначив сектора, разграниченные этими линиями, цифрами 1—8, можем все кривые соокисления разделить на 16 типов, в зависимости от того, в каком секторе лежат области кривой, отвечающие обедненным смесям.

На рис. 2 представлены некоторые типы кривых. Каждому типу кривых можно сопоставить систему неравенств, ограничивающих возможные значения параметров соокисления. На рис. 1 проставлены знаки «больше», «меньше», определяющие неравенство в данном секторе. Например, кривой 1—5 отвечают неравенства:

$$r_2 < 2a_2 / \Phi a_1; r_1 > 2a_1 / a_2 \Phi$$

кривой 2—7 отвечают неравенства:

$$\begin{aligned} r_2 &< 2a_2/\Phi a_1; \quad r_2 < 2a_2/\Phi a_1 - a_2^2 r_1/\Phi a_1^2; \\ r_2 &< 2[R_1H]_0/[R_2H]_0 - \Phi a_2 r_1 [R_1H]_0/a_1 [R_2H]_0; \\ r_2 &> 2a_2/a_1 - \Phi a_2^2 r_1/a_1^2 \end{aligned}$$

Используя данные системы неравенств и учитывая, что только положительные значения параметров имеют физический смысл, можно строго определить область изменений значений параметров соокисления

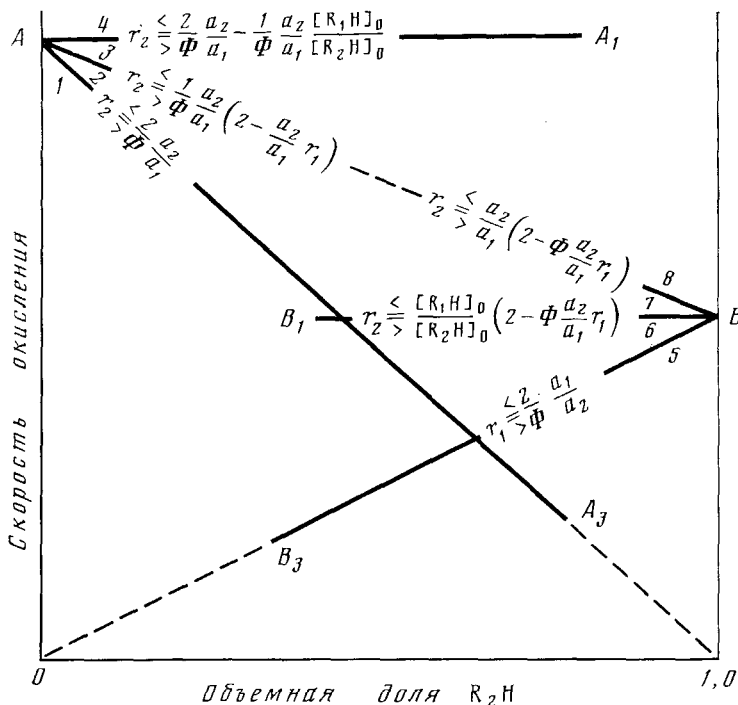


Рис. 1. Уравнения, связывающие значения параметров соокисления при разных граничных значениях производной общей скорости по составу [34]

для каждого типа кривой (рис. 3). В качестве примера использования данных рис. 3 проанализируем, какими должны быть параметры соокисления для системы, зависимость скорости окисления которой от состава описывается кривой с максимумом, т. е. кривой типа 4—8. Этот кривой отвечает область параметров 4—8 (рис. 3). Учитывая, что все соотношения, представленные на рис. 1, получены для соотношения $a_1 > a_2$, можно заключить, что необходимым условием для кривой с максимумом является следующее: r_1 и r_2 должны быть малыми, не больше 2. Практически это означает, что константы скоростей «перекрестных» реакций k_{pij} должны быть сравнимы по величине или больше констант k_{pii} , т. е. вклад «перекрестных» реакций продолжения цепи должен быть преобладающим.

Полученные неравенства можно использовать и для решения обратной, практически важной задачи — ограничение области поиска значений параметров соокисления для данного типа кривой соокисления с помощью методов статистического анализа.

III. О СПОСОБАХ ОПРЕДЕЛЕНИЯ КОНСТАНТ СКОРОСТИ ЭЛЕМЕНТАРНЫХ РЕАКЦИЙ В ПРОЦЕССАХ СООКИСЛЕНИЯ

Константы скорости реакций радикалов, полученных из одного компонента смеси, с молекулами других компонентов определяют специфику кинетики окисления смесей веществ. Кроме того, они позволяют

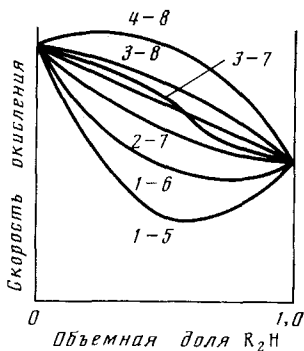


Рис. 2

Рис. 2. Типы кривых соокисления [34]

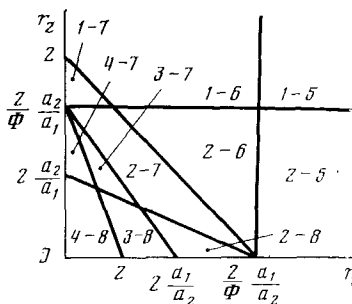


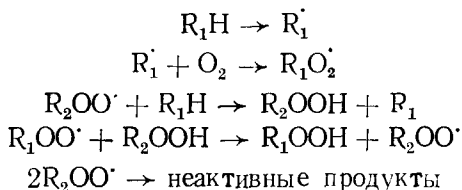
Рис. 3

Рис. 3. Области значений параметров соокисления для разных типов кривых [34]

сравнить реакционную способность ряда разных молекул в реакции с одним и тем же радикалом и ряда разных радикалов в реакции с одной и той же молекулой. В настоящее время имеется два метода определения таких констант. Это метод Говарда—Ингольда, основанный на измерении скорости окисления одного вещества в присутствии гидропероксида второго, и метод совместного окисления; рассмотрим каждый из них.

1. Метод Говарда — Ингольда

В работе [35] предложен метод определения констант скорости «перекрестных» реакций, который основан на изучении кинетики окисления углеводорода R_1H в присутствии гидропероксида R_2OOH . При больших концентрациях гидропероксида происходит полное «выменивание» перокси-радикалов $R_1OO\cdot$ на $R_2OO\cdot$ и схема процесса приобретает вид:



Скорость реакции в этом случае при условии длинных цепей будет равна

$$W = \frac{k_{p21}}{k_{t22}^{1/2}} [R_1H] W_i^{1/2}$$

где k_{p21} и k_{t22} — константы скорости реакций образующихся из гидропероксида перокси-радикалов с молекулами R_1H и квадратичного обрыва цепи соответственно.

Применимость данного метода показана на примерах окисления многих органических веществ, как углеводородов, так и различных их функциональных замещенных [36—42]. Однако авторы работы [43] на основании собственных результатов исследования окисления тетралина в присутствии гидропероксида *трет*-бутила подвергли сомнению точность метода Говарда—Ингольда. В ответ на критику авторы работы [44] повторно исследовали ту же систему и указали на необходимость обеспечения полного «выменивания» перокси-радикалов окисляемого вещества на перокси-радикалы гидропероксида и учета поправки на выделение и поглощение газов в реакциях инициирования и обрыва цепей.

Однако не только названные выше причины могут существенно повлиять на правильность значений определяемых констант. При попытке

применить этот метод для определения констант скорости реакции кумил- и трет-бутилпероксидных радикалов с полистиролом и адамантаном при 348 К в растворах хлорбензола были получены результаты, указывающие на существенный вклад реакций цепного разложения гидропероксида в данном процессе [45]. Такое разложение, сопровождающееся выделением кислорода, приводит к занижению измеряемой скорости окисления и тем самым вносит ошибку в измеряемую константу скорости.

Таким образом, наряду с несомненными достоинствами метода Говарда—Ингольда, каковыми являются простота эксперимента и обработки полученных данных, надежность результатов, особенно в области невысоких температур, а также возможность использования его в случае веществ, молекулы которых имеют несколько реакционных центров (измеряемая константа тогда равна сумме парциальных констант скорости реакций радикала гидропероксида с каждым из центров), этот метод имеет ряд недостатков. Наиболее существенными из них являются строгие требования к очистке гидропероксида и обусловленные этим трудности получения воспроизводимых данных, возможные осложнения процесса цепным разложением гидропероксидов уже при сравнительно невысоких температурах (350 К) и недоступность многих гидропероксидов вследствие их лабильности.

2. Метод соокисления

Метод совместного окисления двух веществ для определения параметров соокисления, по которым определяются константы «перекрестных» реакций, был разработан гораздо раньше метода Говарда—Ингольда, однако определенных с его помощью констант скорости меньше, что связано во многих случаях с небольшой точностью получаемых значений. Существует несколько способов определения параметров соокисления по данным изучения кинетики окисления смесей двух веществ: а) основанные на измерении расхода исходных веществ или накопления каждого из гидропероксидов; б) основанные на измерении зависимости общей скорости окисления от состава смеси.

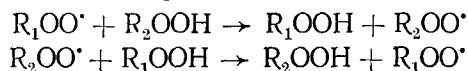
К первой группе относятся методы, в которых используется уравнение, связывающее отношение расходов реагентов (или накопления гидропероксидов) с отношением их концентраций в смеси [46, 47]:

$$\frac{-\Delta [R_1H]}{-\Delta [R_2H]} = \frac{\Delta [R_1OOH]}{\Delta [R_2OOH]} = \frac{r_1 [R_1H]/[R_2H] + 1}{r_2 [R_2H]/[R_1H] + 1} \quad (9)$$

Эти методы были использованы в ряде исследований [27, 48—50]. Их анализ, выполненный в [49], показал, что небольшие ошибки в определении концентраций приводят к значительным ошибкам в определении r_1 и r_2 . Так, ошибка в 5% при измерении $[RH]$ приводит к 10—30%-ным ошибкам вычисленных параметров соокисления.

Методы, основанные на применении уравнения (9), широко используются для определения параметров сополимеризации. После опубликования работ [46, 47] эти методы неоднократно модифицировались с целью избежать их главного недостатка, каковым является сильная зависимость величин получаемых констант от случайных ошибок эксперимента, а также от выбора координат при линейаризации графика зависимости состава сополимера от состава исходной смеси [51].

Следует отметить существенное принципиальное ограничение, которое в отдельных случаях делает невозможным применение этой группы методов для определения параметров соокисления: для того, чтобы измерить расход компонента или накопление гидропероксида с надлежащей точностью, необходимо вести реакцию до существенной глубины; это приводит к накоплению в системе гидропероксидов в таких количествах, при которых вклад их реакций



в процесс становится значительным. Анализ влияния величины концентраций образующихся гидропероксидов на точность определяемых параметров показывает, что даже при концентрациях $\sim 10^{-3}$ моль/л отклонения могут быть существенными [34].

При определении параметров соокисления по зависимости общей скорости окисления от состава смеси используют уравнение (8). В первых работах такого типа [49, 52—54] использован следующий прием: система нелинейных уравнений, содержащая три неизвестных (r_1 , r_2 , Φ), путем исключения по одному из уравнений одного параметра сводится к системе с двумя неизвестными, которые попарно решаются численными или графическими методами. Недостатком такого способа является завышение статистического веса одного из экспериментов и, как следствие, трудность строгой оценки точности получаемых параметров.

С развитием ЭВМ стало возможным использование методов статистического анализа для решения этой задачи [55, 56]. Точность оценок параметров в этом случае определяется точностью измерения скорости окисления (она обычно достаточно высока), а также формой кривой соокисления. Так, в частности, показано [34], что в случае линейной зависимости скорости окисления от состава смеси (от объемной доли компонента) такая зависимость не может быть использована для расчета параметров соокисления. Параметры соокисления оказываются в этом случае связанными между собой уравнениями вида

$$r_2 a_1 / a_2 + \Phi r_1 a_2 / a_1 = 2$$

$$r_1 a_2 / a_1 + \Phi r_2 a_1 / a_2 = 2$$

что не позволяет вычислить неизвестные r_1 , r_2 и Φ , поскольку уравнений только два. Частным решением будут равенства:

$$\Phi = 1; 1/r_2 = r_1 = a_1/a_2$$

Существенное увеличение точности определения параметров соокисления может быть достигнуто при направленном планировании опытов [56, 57], которое заключается в вычислении по предварительным оценкам параметров соокисления такого соотношения концентраций компонентов, при котором определитель информационной матрицы имеет максимальное значение; затем при вычисленном соотношении компонентов проводят следующий эксперимент и используют его результаты при повторном вычислении параметров соокисления.

В качестве примера приведем данные по исследованию соокисления кумола и *o*-ксилола [57] (табл. 1). Данные, приведенные в табл. 1 показывают, что в результате планирования эксперимента удастся значительно повысить точность определения всех параметров соокисления, особенно r_1 и Φ . Величина r_2 для данной системы (и для других систем такого типа) определяется с хорошей точностью уже в результате первых (неоптимальных) измерений в шести точках, равномерно распределенных по оси составов.

Литературные данные по определению параметров соокисления из зависимости общей скорости от состава свидетельствуют, что этот ме-

ТАБЛИЦА 1
Оценки r_1 , r_2 и Φ для системы кумол — *o*-ксилол [57]

Количество точек	r_1	r_2	Φ
Равномерное распределение координат по оси составов			
6	$1,76 \pm 0,52$	$0,638 \pm 0,030$	$1,34 \pm 0,48$
12	$1,27 \pm 0,22$	$0,658 \pm 0,017$	$0,99 \pm 0,26$
Планирование эксперимента			
12	$1,12 \pm 0,13$	$0,648 \pm 0,013$	$0,75 \pm 0,11$

тод, особенно с применением статистического анализа и планирования эксперимента, обеспечивает хорошую точность определения параметров соокисления. Существующие экспериментальные методики достаточно просты и позволяют измерять необходимые для расчета величины с высокой точностью. Достоинством этого метода является также то, что он дает возможность получать параметры реакций и в тех случаях, когда в результате окисления образуются неустойчивые или трудно выделяемые в чистом виде гидропероксиды.

К недостаткам этого метода следует отнести прежде всего зависимость точности определения параметров от формы кривой соокисления, чем обусловлена невозможность его применения для целого ряда систем. Существенным ограничением метода в ряде случаев может быть и следующее обстоятельство. Опыт исследования окисления смесей веществ, молекулы которых содержат несколько различных по энергии С—Н-связей, показывает, что кинетика реакций хорошо описывается уравнением (8). Однако кинетические параметры, определяемые в этом случае, будут величинами эффективными, в выражения для которых входят многие константы элементарных реакций [57—59].

Отметим также, что методами нестационарной кинетики (хемилюминесцентными [60] и прерывистого освещения [61]) могут быть определены эффективные константы скорости реакции обрыва цепей, которые в случае бинарной смеси описываются выражением [62]:

$$k_{t, \text{эфф}} = \frac{k_{t11}k_{p21} [R_1H]^2 + 2k_{t12}k_{p21}k_{p12} [R_1H] [R_2H] + k_{t22}k_{p12}^2 [R_2H]^2}{(k_{p21} [R_1H] + k_{p12} [R_2H])^2}$$

В случае многокомпонентной смеси [63]

$$k_{t, \text{эфф}} = \frac{\sum_{ij} k_{tij} A_{ki} A_{kj}}{\left(\sum_i A_{ki} \right)^2}$$

IV. ОКИСЛЕНИЕ БИНАРНЫХ СМЕСЕЙ ОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ

Наиболее подробно изучено жидкофазное окисление алкилароматических углеводородов. Это объясняется в первую очередь тем, что кинетика процессов окисления таких индивидуальных соединений описывается наиболее простой кинетической схемой, отвечающей механизму с квадратичным обрывом цепей перокси-радикалами, и окисление осуществляется с достаточно длинными цепями [1]. Механизм реакции низкотемпературного окисления смесей алкилароматических углеводородов описывается простой кинетической схемой, и поэтому возможен расчет кинетических параметров соокисления. На количественном уровне, т. е. с определением параметров соокисления, исследовано к настоящему времени более шестидесяти систем (табл. 2, 3).

Одной из наиболее тщательно изученных является система кумол—этилбензол. Параметры соокисления для этой системы, измеренные в разных работах, хорошо согласуются между собой (табл. 2). Величина Φ для подавляющего числа систем близка к единице, отклонения ее от единицы для некоторых систем (см., например, системы № 10, 12 в табл. 2 и № 23 в табл. 3), вероятно, связаны с тем, что в этих случаях Φ представляет собой эффективную величину, поскольку молекулы соокисляющегося с кумолом вещества имеют несколько реакционных центров. Для систем № 13, 26 (табл. 2) и № 16, 18, 23, 24, 29, 30, 34 (табл. 3) отклонение Φ от единицы может быть связано с малой точностью определения параметров соокисления по зависимости общей скорости окисления от состава, которая для этих систем близка к линейной.

Параметры соокисления в системах кумол— R_2H

№ п/п	R_2H	T, K	r_1	r_2	Φ	Ссылки
1	Этилбензол	333	0,5	0,8	1,3	[53]
	»	333	0,44	0,97	0,73	[64]
	»	333	1,3	1,0	1,2	[54]
	»	340,6	0,55	1,0	1,3	[65]
	»	348,5	0,59	1,0	1,2	[65]
	»	353	0,49	0,98	0,79	[64]
2	Тетралин	353	0,13	4,6	—	[48]
	»	353	0,21	5,0	4,3	[49]
	»	363	0,04	16	6	[66]
3	Толуол	333	3,0	0,2	0,8	[54]
	»	348	2,6	0,21	1,0	[57]
4	<i>n</i> -Ксилол	333	2,1	1,0	2,1	[54]
	»	348	1,24	0,72	1,0	[57]
5	Мезитилен	333	2,2	0,8	1,1	[54]
	»	348	0,94	0,77	0,9	[57]
6	<i>n</i> -Пропилбензол	333	2,8	0,4	1,2	[54]
	»	348	1,4	0,72	1,0	[68]
7	<i>n</i> -Бутилбензол	333	1,9	0,9	1,2	[54]
8	<i>азо</i> -Бутилбензол	348	3,5	0,10	1,0	[68]
9	<i>втор</i> -Бутилбензол	348	2,0	0,30	0,8	[68]
10	<i>изо</i> -Амилбензол	348	2,3	0,50	4,6	[68]
11	Циклопентилбензол	333	0,1	4,0	—	[53]
12	Циклогексилбензол	333	0,55	0,75	0,75	[52]
	»	348	1,4	0,55	2,6	[68]
13	Неопентилбензол	348	6,8	0,12	2,1	[68]
14	4-Метилпиридин	348	4,0	0,09	1,3	[70]
15	2-Метилпиридин	348	3,2	0,053	1,6	[70]
16	3-Метилпиридин	348	3,0	0,17	1,6	[70]
17	2-Изопропилпиридин	348	1,7	0,55	1,6	[70]
18	β -Бромэтилбензол	348	1,6	1,4	1,0	[68]
19	<i>m</i> -Ксилол	348	1,5	0,52	0,93	[57]
20	<i>о</i> -Ксилол	348	1,12	0,65	0,8	[57]
21	Псевдокумол	348	0,63	1,24	0,9	[57]
22	2-Этилпиридин	348	0,63	0,46	1,2	[70]
23	Дифенилметан	348	0,42	2,2	1,4	[65]
24	Дурол	348	0,32	2,12	0,9	[57]
25	4-Этилпиридин	348	0,30	0,45	0,8	[70]
26	1,1-Дифенилэтан	348	0,18	2,8	8,3	[69]
27	3-Этилпиридин	348	0,17	0,69	0,64	[70]
28	Пентаметилбензол	348	0,112	3,42	0,8	[57]
29	Гексаметилбензол	348	0,087	8,83	1,0	[57]

Результаты изучения процессов окисления бинарных смесей алкилароматических углеводородов с алканами приведены в табл. 4. В этих системах наблюдаются значительные отклонения Φ от единицы.

Изучены системы, содержащие кислородсодержащие производные углеводородов (табл. 5). Следует отметить, что при окислении простых эфиров существенными являются реакции внутрирадикальной изомеризации перокси-радикалов [4]. Учет этих реакций в кинетической схеме соокисления приводит к более сложной, чем выражение (8), зависимости между скоростью окисления и составом смеси. Поэтому полученные с использованием выражения (8) параметры соокисления для систем, содержащих простые эфиры, следует рассматривать как величины эффективные, т. е. включающие константы скорости как реакции внутримолекулярного переноса, так и других элементарных стадий.

Уравнение (8) хорошо описывает зависимости скорости окисления смесей от их состава для систем, включающих алкилароматический углеводород и спирт, простой эфир или кетон (системы № 1—9 и 17—26 в табл. 5); однако вопрос о том, не являются ли в данном случае определяемые параметры соокисления также величинами эффективными, остается открытым. Дело в том, что для определения этих параметров необходимо изменять соотношение между углеводородом и кислородсодержащим производным в весьма широких пределах, что приводит к

ТАБЛИЦА 3

Параметры соокисления бинарных систем алкилароматических углеводородов

№ п/п	R ₁ H	R ₂ H	T, К	r ₁	r ₂	Φ	Ссылка
1	Тетралин	мезитилен	333	6,5	0,15	1	[54]
2	Тетралин	<i>n</i> -пропилбензол	333	6,7	0,1	1	[54]
3	Тетралин	<i>n</i> -ксилол	333	4,6	0,15	0,6	[54]
4	Тетралин	псевдокумол	333	4,3	0,15	1,4	[54]
5	Тетралин	<i>втор</i> -бутилбензол	333	4,0	0,25	0,9	[54]
6	Тетралин	<i>n</i> -бутилбензол	333	3,5	0,15	1,4	[54]
7	Тетралин	<i>о</i> -ксилол	333	3,1	0,15	0,6	[54]
8	Тетралин	этилбензол	333	3,0	0,2	0,8	[54]
9	Тетралин	<i>м</i> -ксилол	333	2,6	0,1	0,6	[54]
10	Тетралин	цимол	333	1,8	0,4	1,1	[54]
11	Этилбензол	мезитилен	333	0,5	1,2	1,0	[54]
12	Этилбензол	<i>n</i> -цимол	333	0,8	1,25	0,9	[54]
13	Этилбензол	<i>n</i> -пропилбензол	333	1,0	0,8	1,0	[54]
14	Этилбензол	<i>втор</i> -бутилбензол	377	1,6	0,6	1,0	[54]
15	Этилбензол	<i>n</i> -бутилбензол	377	0,8	1,2	1,2	[54]
16	Этилбензол	неопентилбензол	348	4,9	0,54	1,8	[71]
17	Этилбензол	<i>изо</i> -бутилбензол	348	2,5	0,35	1,0	[71]
18	Этилбензол	толуол	348	2,2	0,2	3,0	[67]
19	Этилбензол	β-бромэтилбензол	348	1,8	0,25	0,9	[71]
20	Этилбензол	<i>n</i> -гексилбензол	348	1,8	0,62	1,4	[71]
21	Этилбензол	дифенилметан	348	0,31	1,2	2,5	[67]
22	Этилбензол	<i>втор</i> -бутилбензол	348	0,53	1,14	1,0	[71]
23	Этилбензол	<i>изо</i> -амилбензол	348	0,7	0,7	2,0	[71]
24	Этилбензол	циклогексилбензол	348	0,33	0,9	1,8	[71]
25	<i>о</i> -Ксилол	<i>м</i> -ксилол	377	3,0	0,1	0,9	[54]
26	<i>о</i> -Ксилол	<i>n</i> -ксилол	377	1,6	1,0	0,6	[54]
27	<i>м</i> -Ксилол	<i>n</i> -ксилол	377	1,0	1,6	0,6	[54]
28	<i>о</i> -Ксилол	<i>n</i> -бутилбензол	377	0,5	1,8	1,1	[54]
29	Дифенилметан	толуол	348	6,3	0,10	3,0	[69]
30	1,1-Дифенилэтан	толуол	348	5,2	0,07	3,6	[69]
31	3-Изопропилпиридин	3-метилпиридин	348	3,7	0,28	1,2	[72]
32	2-Изопропилпиридин	3-метилпиридин	348	2,2	0,30	1,1	[72]
33	4-Изопропилпиридин	3-метилпиридин	348	1,8	0,36	0,8	[72]
34	1,1-Дифенилэтан	дифенилметан	348	1,3	0,51	3,2	[67]
35	<i>втор</i> -Бутилбензол	<i>n</i> -бутилбензол	377	0,3	2,0	1,1	[54]
36	<i>n</i> -Цимол	толуол	333	2,2	0,4	1,0	[54]

ТАБЛИЦА 4

Параметры соокисления алкилароматических углеводородов с алканами

R ₁ H	R ₂ H	T, К	r ₁	r ₂	Φ	Ссылки
Тетралин	<i>цис</i> -декалин	333	12	0,42	—	[48]
Пинан	циклогексилбензол	333	2	0,4	0,4	[53]
Этилбензол	<i>n</i> -декан	350	2,0	0,17	4,5	[55]
Этилбензол	2,7-диметилотан	350	1,5	0,37	2,6	[55]
Пинан	циклопентилбензол	333	0,9	1,7	4,0	[53]
Кумол	<i>цис</i> -гексалин	333	0,58	1,56	—	[48]
Кумол	декалин	333	0,5	0,27	1	[52]
Кумол	пинан	333	0,4	0,7	4,0	[73]

значительным изменением свойств среды. Изменение свойств среды может существенно повлиять на величину констант скоростей отдельных элементарных стадий [2], поэтому величины входящих в уравнение (8) отношений констант скоростей могут оказаться не постоянными во всем диапазоне концентраций компонентов.

Кроме систем, представленных в табл. 5, исследована также кинетика соокисления более пятидесяти бинарных смесей кислородсодержащих соединений с полиатомными спиртами или сложными эфирами в области таких составов, когда концентрация одного компонента (R₁H) гораздо больше концентрации другого (R₂H) [79]. В этом случае кинетическая схема реакции упрощается вследствие малого вклада реакций

Параметры соокисления бинарных смесей, включающих кислородсодержащие производные углеводов

Система	r_1	r_2	Φ	Ссылки
Кумол — <i>n</i> -бутиловый эфир	0,17	2,3	0,21	[74]
Кумол — изопропиловый эфир	0,11	2,2	0,55	[74]
Кумол — тетрагидрофуран	0,11	5,8	0,07	[74]
Кумол — 2-метилтетрагидрофуран	0,11	17,5	0,5	[74]
Кумол — $(C_6H_5)CH_3(CH)_2O$	0,5	9,5	0,87	[74]
Тетралин — изопропиловый эфир	2,2	0,67	0,4	[74]
Тетралин — тетрагидрофуран	5,8	1,2	0,5	[74]
Тетралин — дибензиловый эфир	0,7	2,4	2,6	[74]
Тетралин — бензиловый эфир	0,88	0,48	—	[48]
<i>n</i> -Бутиловый эфир — изопропиловый эфир	0,65	1,6	1,7	[74]
Дибензиловый эфир — $(C_6H_5)(CH_3)CH_2O$	4,3	0,45	0,3	[74]
Дибензиловый эфир — 2-метилтетрагидрофуран	2,5	0,48	1,2	[74]
изо-Пропиловый эфир — $(C_6H_5)(CH_3)(CH)_2O$	0,84	0,61	2,1	[74]
Тетрагидрофуран — метилтетрагидрофуран	0,56	1,6	0,8	[74]
Метилфенилкарбинол — циклогексанол	1,8	0,43	0,7	[73]
Метилфенилкарбинол — бутанол-2	1,1	0,34	1,44	[73]
Метилфенилкарбинол — тетралин	0,52	0,25	2,45	[73]
Кумол — циклогексанол	0,2	0,4	—	[73]
Кумол — <i>o</i> -Cl-бензиловый спирт	0,97	2,2	6,5	[34]
Этилбензол — бензиловый спирт	0,80	2,3	0,7	[34]
Дифенилметан — бензиловый спирт	0,26	8,0	0,7	[34]
Дибензол — бензиловый спирт	0,27	5,7	1,6	[34]
Кумол — <i>n</i> -бутилбензоат	2,6	0,08	1,1	[75]
Кумол — бензилацетат	3,9	0,55	4,8	[75]
Кумол — бензилбутират	7,1	0,9	2,6	[75]
Кумол — 2-гептилциклогексанол	0,7	2,1	0,5	[76]

$R_2OO^* + R_2H$ и $R_2OO^* + R_2OO^*$, что позволяет экспериментально определить величину α , равную [79]:

$$\alpha = 2 \frac{k_{p12}}{k_{p11}} - \frac{1}{2} \frac{k_{t12}}{k_{t11}} \cdot \frac{k_{p12}}{k_{p21}}$$

Для многих систем второе слагаемое значительно меньше первого, что позволило авторам [79] оценить величины k_{p12}/k_{p11} , т. е. $1/r_1$. Так, для разных спиртов в системах *n*-гексадекан R_1H — спирт R_2H величина $1/r_1$ при 403 К соответственно равна: 2,8 для 1-деканола; 4,5 для 2-октанола; 2,2 для 1,3-бутандиола; 12 для 1,1,1-триметилпропана.

При совместном окислении алкилароматических углеводов и спиртов наблюдается резкое падение скорости окисления при добавлении небольших количеств спирта к углеводороду [73, 80]. На примере систем кумол — бензиловый спирт было показано [81, 82], что в этом случае вклад реакций продолжения цепи пероксидными радикалами спирта пренебрежимо мал; это позволяет описать зависимость общей скорости окисления W от концентрации спирта $[R_2H]$ известным [4] уравнением для ингибированного окисления

$$\frac{W_0}{W} - \frac{W}{W_0} = 2 \frac{k_{p12}}{(k_{t11}W_0)^{1/2}} [R_2H] \quad (10)$$

где W_0 — скорость окисления углеводорода без добавок спирта. Таким же уравнением описывается кинетика соокисления смесей углеводов с аминами [83].

Бинарные системы, содержащие альдегиды, были первыми системами, в которых исследовалось соокисление [27]. По кинетике накопления кислот в первые часы реакции соокисления замещенных бензальдегидов получены значения r_1 , r_2 для ряда систем (табл. 6). Детально исследованы также бинарные смеси, содержащие альдегиды и циклогексадиен [76], для которых параметры соокисления определены с использованием зависимости (9).

Система	T, К	r_1	r_2	Ссылки
<i>n</i> -Cl-Бензальдегид — <i>n</i> -OCH ₃ -бензальдегид	303	0,15	2,36	[27]
<i>n</i> -Cl-Бензальдегид — <i>n</i> -CH ₃ -бензальдегид	303	0,24	2,15	[27]
<i>n</i> -Cl-Бензальдегид — <i>m</i> -CH ₃ -бензальдегид	303	0,33	2,20	[27]
<i>n</i> -Cl-Бензальдегид — <i>n</i> -C ₂ H ₅ -бензальдегид	303	0,28	1,87	[27]
<i>n</i> -Cl-Бензальдегид — <i>n</i> -CN-бензальдегид	303	1,15	0,46	[27]
<i>n</i> -Cl-Бензальдегид — бензальдегид	303	0,54	1,62	[27]
<i>m</i> -Cl-Бензальдегид — бензальдегид	303	0,38	1,95	[27]
<i>n</i> -OCH ₃ -Бензальдегид — бензальдегид	303	2,22	1,0	[27]
<i>n</i> -Cl-Бензальдегид — <i>n</i> -бутиральдегид	303	0,28	10,7	[27]
<i>n</i> -Гептаналь — циклогексациен	273	0,64	1,65	[76]
<i>n</i> -Октаналь — циклогексациен	273	0,64	1,65	[76]
<i>n</i> -Гексанальдегид — циклогексациен	273	0,95	0,44	[76]
Пивальдегид — циклогексациен	273	2,15	0,36	[76]
Бензальдегид — циклогексациен	273	0,47	4,75	[76]
<i>n</i> -Гептаналь — бензальдегид	273	10	0,1	[76]
<i>n</i> -Деканаль — бензальдегид	273	8,6	0,2	[77]
Бензальдегид — 2-пропанол	273	4	0,067	[78]
Бензальдегид — бензиловый спирт	273	0,8	0,43	[78]

Особенностью кинетики окисления смесей, в которые входят альдегиды, является существенное уменьшение скорости окисления со временем вследствие образования в ходе процесса веществ, обладающих, вероятно, ингибирующими свойствами [85, 86]. Одной из общих закономерностей кинетики окисления смесей альдегидов с органическими веществами других классов является то, что скорость реакции сильно замедляется не только классическими ингибиторами, но и практически всеми другими веществами, имеющими подвижный атом водорода или способными к реакциям присоединения. Так, на окисление альдегидов сильное тормозящее действие оказывают алкилароматические соединения [76, 84—86], олефины [87—89], спирты [90, 91], кетоны [92, 93], полициклические углеводороды [96]. В некоторых работах [86, 95, 96] показано, что влияние добавки на скорость окисления альдегида происходит по обычной схеме ингибированного окисления и может быть описано уравнением (10). Кинетика окисления альдегида в присутствии гидропероксида описывается схемой Говарда — Ингольда.

При соокислении двух альдегидов может наблюдаться увеличение общей скорости окисления смеси по сравнению с окислением отдельных компонентов [77]; это связано с увеличением скорости зарождения цепей в таких смесях. Максимум скорости инициирования в смеси бензальдегид — деканоль достигается при соотношении компонентов 1:1.

Второй важной особенностью кинетики окисления бинарных смесей, содержащих альдегид, является значительное увеличение скорости окисления второго компонента; об этом свидетельствуют оценки скоростей по параметрам соокисления и прямые измерения [76, 79].

Данные по окислению смесей альдегидов с алкенами, а также алкенов с другими веществами рассмотрены соответственно в работах [10] и [98] и в данном обзоре не приводятся.

Совместное окисление высокомолекулярных соединений в растворах, а также их окисление в смесях с низкомолекулярными веществами исследовано пока мало. Известно лишь несколько работ [99, 100], посвященных этому вопросу. При изучении реакций соокисления с участием высокомолекулярных веществ по сравнению со смесями низкомолекулярных веществ (для которых основным предметом исследования является зависимость скорости окисления смеси и скоростей окисления отдельных компонентов от состава) возникают затруднения, обусловленные разрушением полимеров при окислении и влиянием на разрушение соокисляющегося компонента.

Для соокисления кумола с полиэтиленом показано, что скорость разрушения полимера линейно уменьшается с увеличением концентрации

ТАБЛИЦА 7

Параметры соокисления полистирола с алкилароматическими производными (348 К) [101]

Система	r_1	r_2	Φ
ПС — кумол	0,55	1,96	0,59
ПС — дифенилметан	0,62	1,25	1,21
ПС — бензиловый спирт	0,72	20,3	2,64

кумола, хотя скорость окисления последнего не изменяется в присутствии полиэтилена [99]. В этой же работе определена константа скорости реакции кумилперокси-радикала с полиэтиленом. Скорость окисления кумола значительно снижается при увеличении содержания в нем полистирола (ПС) [100]. Зависимость скорости окисления кумола от концентрации ПС выражается прямой линией в координатах уравнения типа (10), что позволило авторам работы [100] рассчитать константу скорости реакции кумилпероксидного радикала с ПС.

Для нескольких систем, одним из компонентов которых является полистирол, определены параметры соокисления (табл. 7) по общей зависимости скорости окисления от состава бинарной смеси [101]. Проведенный с использованием полученных параметров соокисления расчет скорости окисления полистирола в смесях показал, что добавки ПС замедляют окисление кумола и дифенилметана и практически не влияют на скорость окисления бензинового спирта. В свою очередь, кумол и дифенилметан ускоряют окисление ПС, тогда как бензиловый спирт резко тормозит этот процесс. Добавки низкомолекулярных веществ в раствор полистирола снижают скорость его окислительной деструкции [102].

На деструкцию ПС при его окислении в растворе разные органические соединения влияют по-разному [103]. По величине тормозящего эффекта их можно расположить в ряд: кумол < толуол < сложные эфиры < гидропероксид кумола < бензиловый спирт.

В работе [104] сопоставлены зависимости скорости окисления от состава в системах, состоящих из полиэтилена, полипропилена и их низкомолекулярных аналогов — *n*-декана и 2,2,4-триметилпентана соответственно. В случае соокисления низкомолекулярных углеводородов наблюдается кривая с перегибом (типа 3—7 на рис. 2). Для системы полиэтилен — полипропилен скорость окисления линейно меняется с изменением состава полимеров, что объясняется [104, 105] отсутствием перекрестных реакций в данной системе, т. е. цепное окисление развивается внутри каждого отдельного клубка-молекулы.

Таким образом, к настоящему времени подробно изучены реакции совместного окисления смесей алкилароматических соединений, алканов, алкенов, спиртов, кетонов, альдегидов, полиолефинов, простых и сложных эфиров. Исследованы и реакции для отдельных представителей других классов. Так, из хлорпроизводных исследована реакция совместного окисления хлористого бензила с кумолом [106]; наблюдается уменьшение общей скорости окисления как при добавлении кумола к хлористому бензилу, так и при добавлении хлористого бензила к кумолу, т. е. кривая соокисления принадлежит к типу 1—5.

Изучена кинетика соокисления кумола с рядом аминов [83, 107]. Особенностью кинетики этих процессов является то, что небольшие добавки амина резко уменьшают общую скорость окисления.

В табл. 8 все экспериментально полученные в литературе кривые зависимости скорости реакции от состава смеси объединены в шесть групп, каждая из которых включает несколько типов (см. рис. 1).

Представленные в табл. 8 данные показывают, что из 164 исследованных систем только одна описывается кривой с максимумом. К сожалению, авторы [74] привели не кривую, а лишь параметры соокисления, точность определения которых недостаточна для того, чтобы вывод о форме кривой можно было считать строго однозначным. Всего ~7%

ТАБЛИЦА 8

Количество изученных систем, описываемых разными типами кривых соокисления

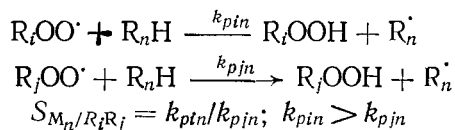
Зависимости состав — скорость	Типы кривых	Количество систем
Линейная		35
С максимумом	4—8	1
С положительными отклонениями	3—8	10
С отрицательными отклонениями	1—7, 2—7	81
С минимумом	2—6, 2—5	35
С перегибами	1—8, 2—8, 3—5, 3—7	2

всех исследованных систем обнаруживают небольшие положительные отклонения от линейности, т. е. для них скорость окисления смеси несколько больше суммы скоростей окисления компонентов, взятых в тех же концентрациях в инертном растворителе. Среди систем, зависимость скорости окисления которых от состава следует линейному закону, большинство составляют такие, в которых молекулы компонентов близки по своему химическому строению.

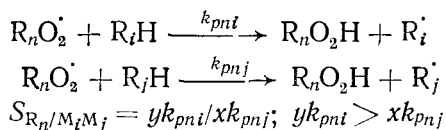
Как видно из табл. 8, наиболее характерной закономерностью, установленной при изучении кинетики соокисления в бинарных системах, является уменьшение общей скорости окисления смеси по сравнению с аддитивной, т. е. отрицательные отклонения от линейности.

Системы неравенств, которые ограничивают значения величин параметров соокисления, приведены выше на рис. 1. Однако для практического анализа они слишком сложны. Для того, чтобы проанализировать, какими должны быть соотношения между величинами параметров для того или другого типа кривых, воспользуемся понятием селективности реакций [108]. Определим величины селективности взаимодействия реагирующих частиц в процессах соокисления следующим образом.

1. Селективность реакций молекулы с двумя перокси-радикалами:

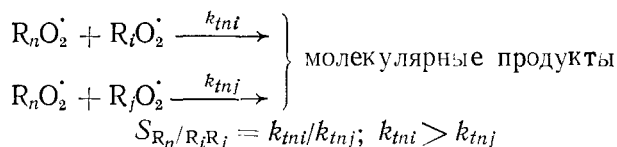


2. Селективность реакции радикала с молекулами:



где x, y — количество равноценных атомов в молекулах R_iH и R_jH соответственно.

3. Селективность реакции с радикалами:



Для двухкомпонентных смесей величины i, j, n принимают значения 1 или 2.

Учитывая эти обозначения, условие линейности можно записать в виде равенства [34]:

$$\frac{S_{R_1/R_1R_2}}{S_{M_1/R_1R_2}} + \frac{S_{M_2/R_1R_2}}{S_{R_2/R_1R_2}} = 2.$$

Это равенство будет выполняться в частности в том случае, когда селективности всех частиц равны, т. е. не зависят от их реакционной способности.

Наиболее общему случаю — отрицательным отклонениям от аддитивности — отвечает выполнение следующего неравенства:

$$\frac{S_{R_1/R_1R_2}}{S_{M_1/R_1R_2}} + \frac{S_{M_2/R_1R_2}}{S_{R_2/R_1R_2}} > 2 \quad (11)$$

Для многих систем наличие экспериментально определенных параметров соокисления и констант скорости отдельных элементарных реакций позволяет рассчитать величины селективностей, входящие в выражение (11). Результаты таких расчетов дают возможность заключить, что в системах, содержащих углеводороды, спирты, простые и сложные эфиры, хлорпроизводные, понижение скорости соокисления обусловлено более высокой селективностью реакций перокси-радикалов по сравнению с молекулами. В системах с альдегидами причиной понижения скорости окисления является более высокая селективность реакций молекул. Анализ показывает, что если селективность реакций частиц значительно зависит от их активности (при этом не имеет значения, увеличивается ли селективность с ростом активности или уменьшается), то неравенство (11) будет выполняться. Общие закономерности зависимости селективности от активности реагирующих радикалов и молекул при широком варьировании их структуры пока не установлены. Лишь для реакций некоторых перокси-радикалов с молекулами алкилароматических соединений показано, что селективность радикала изменяется симбатно изменению его активности [34]. Об этом свидетельствует два факта.

На рис. 4 представлены изменения величин парциальных (отнесенных к одной реакционноспособной С—Н-связи) констант скорости реакций кумилпероксидного и бензоилпероксидного радикалов с метилзамещенными производными бензола. Видно, что с увеличением числа метильных групп в кольце парциальные константы скорости увеличиваются. Такое увеличение более заметно для случая реакций этих молекул с бензоилперокси-радикалом, который значительно активнее кумилпероксидного. Это значит, что селективность реакции более активного радикала, которым в данном случае является бензоилпероксидный, выше, чем селективность менее активного — кумилпероксидного.

Зависимость между селективностью и активностью разных перокси-радикалов можно проследить и по величине параметров соокисления r_1 и r_2 , которые представляют собой отношения констант скоростей реакций двух разных перокси-радикалов с одной парой молекул. Из изученных бинарных систем (см. табл. 2, 3), выберем те, при окислении ком-

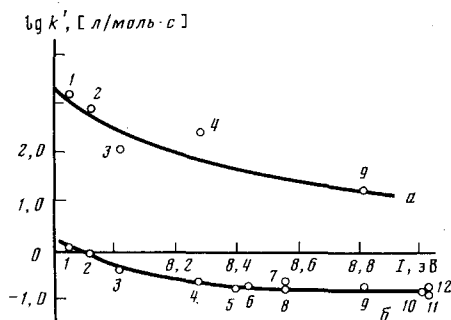


Рис. 4

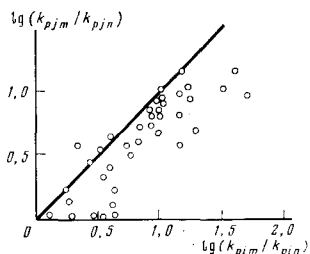


Рис. 5

Рис. 4. Зависимость парциальных констант (k') скорости реакций бензоилперокси- (а) и кумилперокси-радикалов (б) с: 1—гексаметилбензолом, 2—пентаметилбензолом, 3—дурилом, 4—псевдокумолем, 5—мезитиленом, 6—п-ксилолом, 7—о-ксилолом, 8—м-ксилолом, 9—толуолом, 10—12—пикוליдами от потенциала ионизации молекул I [110]

Рис. 5. Соотношение между селективностями реакций перокси-радикалов: i более активный радикал, чем j ; m более активная молекула, чем n [34]

понентов которых образуются соответственно первичные и третичные, первичные и вторичные или вторичные и третичные перокси-радикалы. Тогда для определения, какой радикал из данной пары является более активным, можно воспользоваться известным рядом активности: первичные > вторичные > третичные. На рис. 5 по оси абсцисс отложен логарифм отношения парциальных констант скорости для более активного радикала, а по оси ординат — логарифм отношения констант скорости реакций той же пары молекул с менее активным радикалом. Видно, что большинство точек расположено ниже линии, тангенс угла наклона которой равен единице; это свидетельствует о большей селективности реакций более активного перокси-радикала.

У. СЕЛЕКТИВНОСТЬ ПРОЦЕССОВ ПРЕВРАЩЕНИЯ КОМПОНЕНТОВ ПРИ СООКИСЛЕНИИ

Используя подход, развитый Эмануэлем [109] для оценки селективности процессов жидкофазного окисления, рассмотрим более детально проблему влияния реакционной способности компонентов на скорость и селективность их окисления в смесях.

Для того, чтобы установить связь между величинами параметров соокисления и формой кривой, описывающей зависимость скорости окисления отдельных компонентов от состава смеси, воспользуемся граничными значениями производных скорости окисления компонента W по его объемной доле в растворе x при $x \rightarrow 0$ или при $x \rightarrow 1$.

На рис. 6 представлены системы неравенств, которыми связаны кинетические параметры соокисления для разных типов кривых скорости окисления отдельных компонентов. Так, например, скорость окисления второго компонента в области обогащенных им смесей будет выше скорости окисления его в инертном растворителе при той же концентрации, если выполняется следующее неравенство: $r_1 < a_1/\Phi a_2$; в бедных смесях для этого достаточно выполнения неравенства: $r_1 < a_1/a_2$.

На рис. 7 представлены полученные в [72] зависимости скорости окисления толуола и пиколлина (оба эти вещества мало реакционноспособны в реакциях жидкофазного окисления) от состава их смесей с кумолом, реакционная способность которого гораздо выше. Эти бинарные системы изучены экспериментально и получены их параметры соокисления. Как видно из рис. 7, при соокислении можно достичь значительного увеличения скорости окисления отдельных веществ.

В то время, как селективность окисления индивидуального вещества зависит только от длины цепи окисления и всегда уменьшается при разбавлении вещества инертным растворителем, селективность окисления вещества в смеси является сложной функцией кинетических параметров и концентраций компонентов. В простейшем случае окисления смеси двух веществ и при условии $\Phi = 1$ изменение селективности (S_1) окисления компонента R_1H и R_1OOH от состава описывается следующим выражением [34]:

$$\frac{1}{S_1} = 1 + \frac{(W_1 k_{11})^{1/2}}{k_{p11} [R_1H]_0 - (k_{p11} [R_1H]_0 - k_{p12} [R_2H]_0) x}$$

где $[R_1H]_0$, $[R_2H]_0$ — концентрации чистых компонентов, x — объемная доля компонента R_2H . Из этого уравнения следует, что для увеличения селективности окисления некоторого вещества надо прибавить к нему второе, которое более реакционноспособно по отношению к перокси-радикалам R_1OO .

В качестве примера нами рассчитана зависимость селективности окисления компонента R_2H в его смесях с более активным веществом от состава смеси при двух длинах цепи окисления — 1 и 5; для наглядности выбраны короткие цепи. Представленные на рис. 8 данные показывают, что в противоположность падению селективности при разбавлении вещества R_2H инертным растворителем, прибавление к нему более активного вещества приводит к значительному увеличению селективности.

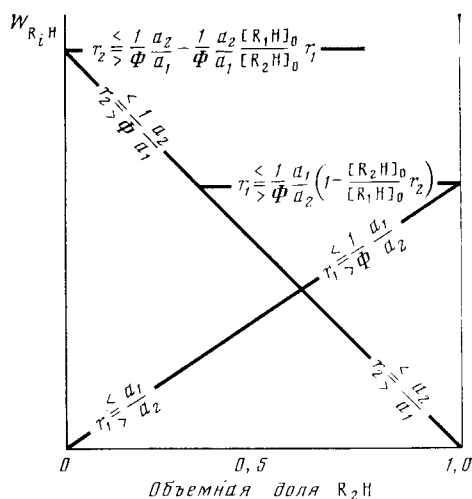


Рис. 6

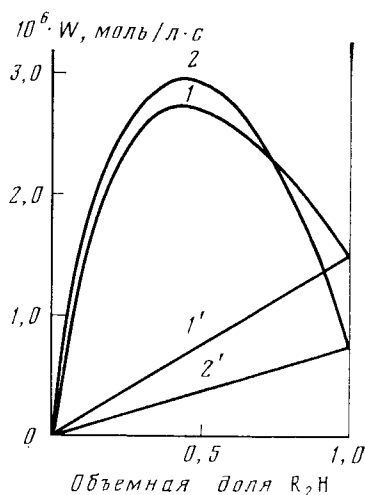


Рис. 7

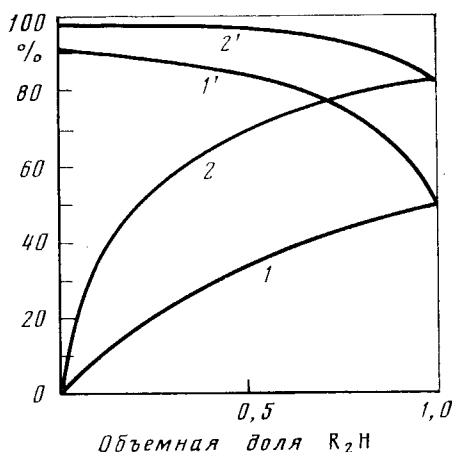


Рис. 8

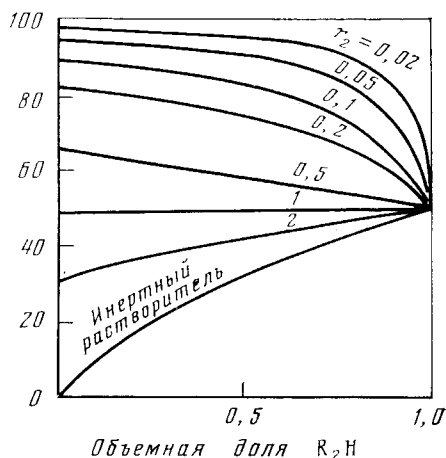


Рис. 9

Рис. 6. Уравнения, связывающие между собой параметры соокисления при различных значениях производных скорости окисления компонентов по составу

Рис. 7. Зависимость скорости окисления толуола (1, 1') и пиколина (2, 2') от состава их смесей с инертным растворителем (1, 2) и с кумолом (1', 2') при 348 К [72]

Рис. 8. Зависимость селективности окисления компонента R_2H от его содержания в смеси с инертным растворителем (1, 2) и с соокисляющимся веществом R_1H : $r_2=0,1$ (1', 2') при различной длине цепи окисления $\nu=1$ (1, 1') и $\nu=5$ (2, 2')

Рис. 9. Зависимость селективности окисления компонента R_2H от его содержания в смеси с компонентами R_1H , обладающими различной реакционной способностью

В случае длины цепи, равной 1, селективность окисления чистого вещества составляет лишь 50%; в бедных же этим веществом смесях селективность его окисления достигает уже 90%. Значительно увеличивается селективность окисления второго компонента и при длине цепи, равной 5 (от 83 до 98%).

При выборе второго компонента смеси, вводимого для повышения селективности окисления нужного вещества, существенная такая его характеристика как относительная реакционная способность (по сравнению с нужным веществом). Зависимости селективности окисления компонента R_1H от состава смеси при разных относительных реакционных способностях вещества R_2H (что соответствует разным по величине значениям r_1) представлены на рис. 9. Видно, что при увеличении реакцион-

ной способности второго вещества R_2H (этому соответствует уменьшение r_1) происходит значительное увеличение селективности окисления первого вещества R_1H . Так, в смеси, содержащий всего 10 об. % вещества намного более реакционноспособного, чем R_1H , селективность окисления последнего увеличивается от 50 до 86 % [34].

Приведенные выше расчеты и выводы сделаны для реакций, проходящих в условиях инициированного окисления без вырожденного разветвления цепей. Однако полученные результаты можно распространить и на процессы, протекающие по механизму с вырожденным разветвлением цепей, если основные продукты окисления в них образуются через соответствующие гидропероксиды.

Так, в [111] изучено окисление α -гептилциклогексана отдельно и в смесях с кумолом. Результаты кинетических исследований показали, что при соокислении селективность превращения кетона в кислоту достигает 97 %, в то время как при окислении индивидуального кетона она составляет при тех же условиях всего лишь 74 %.

Таким образом, при окислении смесей веществ, обладающих разной реакционной способностью, общей закономерностью является увеличение селективности превращения вещества с наименьшей реакционной способностью в гидропероксиды и продукты, которые образуются из гидропероксидов в последующих реакциях.

* *
*

Представленный выше материал позволяет заключить, что практически решенными являются задачи описания кинетики протекания процессов окисления смесей органических веществ, протекающих в режиме неразветвленной цепной реакции в различных условиях. Рассмотрение и сопоставление известных в литературе данных по кинетике соокисления бинарных смесей при низких температурах и больших давлениях кислорода показывает, что основной закономерностью зависимости скорости окисления смесей от состава являются отрицательные отклонения скорости соокисления от аддитивной. Главной причиной значительных отрицательных отклонений (которые наблюдаются при окислении смесей, содержащих вещества, принадлежащие ко всем изученным классам, за исключением альдегидов) является более высокая селективность реакций перокси-радикала, чем исходной молекулы в реакции с перокси-радикалами, образующимися в данном процессе. Это может быть использовано для подбора трудно окисляемых композиций.

Совместное окисление может служить эффективным способом регулирования как скорости, так и селективности окисления трудно окисляющихся веществ, а также может быть использовано для вовлечения в процесс окисления веществ, которые в чистом виде в данных условиях практически не окисляются.

В теоретическом аспекте представляет интерес развитие на основе изучения механизма соокисления новых экспериментальных методов определения констант скоростей различных перекрестных элементарных реакций процессов жидкофазного окисления. Метод соокисления может быть полезен при разработке способа одновременного получения нескольких ценных продуктов, что может быть экономичнее, чем синтез каждого из них в отдельности. Более строгая оценка перспективности такого способа станет возможной после установления закономерностей кинетики совместного окисления на глубоких стадиях процесса.

ЛИТЕРАТУРА

1. Эмануэль Н. М., Денисов Е. Т., Майзус З. К. Цепные реакции окисления в жидкой фазе. М.: Наука, 1965.
2. Эмануэль Н. М., Заиков Г. Е., Майзус З. К. Роль среды в радикально-цепных реакциях окисления органических соединений. М.: Наука, 1973.
3. Теория и практика жидкофазного окисления/Под ред. Н. М. Эмануэля. М.: Наука, 1974.
4. Денисов Е. Т., Мицкевич Н. И., Агабеков В. Е. Механизм жидкофазного окисления кислородсодержащих соединений. Минск: Наука и техника, 1975.

5. Окисление органических соединений в жидкой фазе/Под ред. В. А. Проскурякова. Ленинград: Изд ЛТИ им. Ленсовета, 1978.
6. Валов П. И., Блюмберг Э. А., Эмануэль Н. М. Изв. АН СССР. Сер. хим., 1966, с. 1334.
7. Блюмберг Э. А., Валов П. И., Нориков Ю. Д., Эмануэль Н. М. Докл. АН СССР, 1966, т. 167, с. 579.
8. Валов П. И., Блюмберг Э. А., Эмануэль Н. М. Изв. АН СССР. Сер. хим., 1969, с. 791.
9. Маслов С. А., Блюмберг Э. А., Эмануэль Н. М. Там же, 1974, с. 2188.
10. Филиппова Т. В., Блюмберг Э. А. Успехи химии, 1982, т. 51, с. 1017.
11. Рафикова В. С., Скибида И. П., Майзус З. К., Эмануэль Н. М. Докл. АН СССР, 1968, т. 182, с. 357.
12. Рафикова В. С., Скибида И. П., Майзус З. К. Изв. АН СССР. Сер. хим., 1969, с. 1360.
13. Рафикова В. С., Скибида И. П., Майзус З. К. Нефтехимия, 1970, т. 10, с. 673.
14. Шибалева Л. В., Метелица Д. И., Денисов Е. Т. Там же, 1970, т. 10, с. 682.
15. Шибалева Л. В., Метелица Д. И., Денисов Е. Т. Там же, 1969, т. 9, с. 100.
16. Мицкевич Н. И., Ерофеев Б. В. Сопряженное с окислением декарбоксилирование карбоновых кислот. Минск: Наука и техника, 1970.
17. Шиболдо П. И., Проскуряков В. А., Потехин В. М., Чудновская В. И. Ж. прикл. химии, 1969, т. 42, с. 960.
18. Шиболдо П. И., Проскуряков В. А., Потехин В. М., Сухарев Б. Н. Там же, 1972, т. 45, с. 1563.
19. Ikawa T., Muto M., Shintani M. T. Bull. Japan Petr. Inst., 1965, v. 7, p. 41.
20. Иванов А. М., Михайловская Т. Н., Червинский К. А. Ж. прикл. химии, 1979, т. 52, с. 617.
21. Кучер Р. В., Николаевский А. Н. Нефтехимия, 1966, т. 6, с. 727.
22. Николаевский А. Н., Черняк Б. И., Кучер Р. В. Там же, 1967, т. 7, с. 878.
23. Кучер Р. В., Андрианов А. А., Черняк Б. И. Укр. хим. журн., 1970, т. 36, с. 1136.
24. Кучер Р. В., Николаевский А. Н., Черняк Б. И. Там же, 1968, т. 34, с. 611.
25. Зейналов Б. К. Окисление парафинистого дистиллята и пути использования продуктов окисления. Баку: Изд-во АН АзССР, 1964.
26. Денисов Е. Т., Ковалев Г. И. Окисление и стабилизация реактивных топлив. М.: Химия, 1983.
27. Walling C., McElhill E. A. J. Chem. Soc., 1951, v. 73, p. 2927.
28. Mayo F. R., Walling C. Chem. Rev., 1950, v. 46, p. 191.
29. Цепалов В. Ф. Ж. физ. химии, 1961, т. 35, с. 1086.
30. Цепалов В. Ф. Там же, 1961, т. 35, с. 1443.
31. Palit S. R. Trans. Faraday Soc., 1955, v. 51, p. 1129.
32. Опейда И. А., Матвиенко А. Г. Докл. АН УССР. Сер. Б, 1979, с. 281.
33. Опейда И. А., Матвиенко А. Г., Кучер Р. В. Теор. эксперим. химия, 1980, т. 16, с. 236.
34. Опейда И. А. Дис. на соискание уч. ст. докт. хим. наук. Донецк: Ин-т физико-органической химии и углехимии АН УССР, 1981.
35. Howard J. A., Schwalm W. J., Ingold K. U. Int. Oxydation Symposium, v. 1. San Francisco, 1967, p. 3.
36. Korcek S., Chenier J. H. B., Howard J. A., Ingold K. U. Canad. J. Chem., 1972, v. 50, p. 2285.
37. Howard J. A., Korcek S. Ibid., 1970, v. 48, p. 2165.
38. Howard J. A., Ingold K. U., Symonds M. Ibid., 1968, v. 46, p. 1017.
39. Howard J. A. In: Free Radical, v. 2/Ed. by J. K. Kochi. New York: Wiley, 1973, p. 4.
40. Howard J. A., Ingold K. U. Canad. J. Chem., 1968, v. 46, p. 2661.
41. Hendry D. G., Schuetzle D. J. Org. Chem., 1976, v. 41, p. 3179.
42. Агабеков В. Е., Мицкевич Н. И., Космачева Т. Г., Федорищева М. Н., Азарко В. А. В кн.: Теория и практика жидкофазного окисления. М.: Наука, 1973, с. 69.
43. Niki E., Kamiya J. Int. J. Chem. Kinetics, 1974, v. 6, p. 279.
44. Howard J. A., Chenier J. H. B. Ibid., 1974, v. 6, p. 527.
45. Опейда И. А., Залевская Н. М. Кинетика и катализ, 1981, т. 22, с. 127.
46. Mayo F. R., Lewis F. M. J. Amer. Chem. Soc., 1944, v. 66, p. 1594.
47. Fineman M., Ross S. D. J. Polym. Sci., 1950, v. 5, p. 259.
48. Mayo F. R., Syz M. G. Int. Oxidation Symposium, v. 1. San Francisco, 1967, p. 777.
49. Niki E., Kamiya J., Ohta N. Bull. Chem. Soc. Japan, 1969, v. 42, p. 512.
50. Hendry D. G. Int. Oxidation Symposium, v. 1. San Francisco, 1967, p. 29.
51. Wojtczak Z., Gronowski A. Polymery, 1981, v. 26, p. 289.
52. Alagy J., Clemett G., Balaceanu J. C. Bull. soc. chim. France, 1960, p. 1495.
53. Alagy J., Clement J. C., Balaceanu J. C. Ibid., 1961, p. 1792.
54. Gadelle C., Clement J. C. Ibid., 1968, p. 44.
55. Рафикова В. С., Брин Э. Ф., Скибида И. П. Кинетика и катализ, 1971, т. 12, с. 1374.
56. Матвиенко А. Г., Опейда И. А. Деп. ВИНТИ, 1979, № 4181-79; Деп. рукописи, 1980, № 3, с. 34, № 325.
57. Kucher R. V., Opeida J. A., Matvienko A. G. Oxid. Commun., 1983, v. 3, p. 115.
58. Кучер Р. В., Опейда И. А., Матвиенко А. Г. Теор. эксперим. химия, 1978, т. 14, с. 320.
59. Кучер Р. В., Опейда И. А., Матвиенко А. Г. Укр. хим. журн., 1979, т. 45, с. 83.
60. Беляков В. А., Рафикова В. С. Изв. АН СССР. Сер. хим., 1974, с. 2445.
61. Опейда И. А., Дмитрук А. Ф., Холодимова Л. И., Мыцкевич Н. П. Теор. и эксперим. химия, 1977, т. 13, с. 252.

62. Юнгерс Ж., Сажюс Л., Де Агирре И., Декрок Д. Кинетические методы исследования химических процессов. Л.: Химия, 1972.
63. Опейда И. А. Докл. АН УССР. Сер. Б., 1975, с. 1103.
64. Цепалов В. Ф., Шляпникох В. Я., Чжоу Пэй Хуан. Ж. физ. химии, 1964, т. 38, с. 52.
65. Кучер Р. В., Опейда И. А. Нефтехимия, 1970, т. 10, с. 54.
66. Russel G. J. Amer. Chem. Soc., 1955, v. 77, p. 4583.
67. Кучер Р. В., Опейда И. А., Николаевский А. Н. Кинетика и катализ, 1970, т. 11, с. 1568.
68. Опейда И. А., Тимохин В. И. Укр. хим. журн., 1978, т. 44, с. 187.
69. Опейда И. А., Кучер Р. А. Там же, 1970, т. 36, с. 1040.
70. Матвиенко А. Г., Опейда И. А., Кучер Р. В. Нефтехимия, 1983, т. 23, с. 115.
71. Тимохин В. И., Опейда И. А., Кучер Р. В. Там же, 1977, т. 17, с. 555.
72. Матвиенко А. Г. Дис. на соискание уч. ст. канд. хим. наук. Донецк: Ин-т физико-органической химии и углехимии АН УССР, 1980.
73. Parlant C., Seree de Koch J., Balaceanu J. C. Bull. soc. chim. France, 1964, p. 3161.
74. Sajus L. Int. Oxidation Symposium, v. 1. San Francisco, 1967, p. 45.
75. Опейда И. А., Тимохин В. И., Носырева О. В., Калоерова В. Г., Матвиенко А. Г. Нефтехимия, 1981, т. 21, с. 110.
76. Zaikow G. E., Howard J. A., Ingold K. U. Canad. J. Chem., 1969, v. 47, p. 3017.
77. Ingles T. A., Melvill H. W. Proc. Roy. Soc., 1953, v. 218A, p. 163.
78. Backstrom H. L. J., Aquist C. P. Acta Chem. Scand., 1970, v. 24, p. 1431.
79. Дегтярева Т. Г., Денисов Е. Т., Мартынянов В. С., Кафтан И. А., Еникеева Л. Р. Изв. АН СССР. Сер. хим., 1981, с. 735.
80. Кучер Р. В., Опейда И. А., Мыщук Н. П., Шендрик А. Н. Теор. эксперим. химия, 1974, т. 10, с. 812.
81. Шендрик А. Н., Опейда И. А., Бондаренко Л. И. Докл. АН УССР. Сер. Б, 1979, с. 215.
82. Шендрик А. Н., Дубина В. Н., Опейда И. А., Кучер Р. В. Нефтехимия, 1983, т. 22, с. 760.
83. Беляков В. А., Налбандян Дж. М., Бейлерян Н. М. Там же, 1982, т. 22, с. 494.
84. Толопко Д. К. Автореф. дис. на соискание уч. ст. докт. хим. наук. Львов: Львовский политехнический ин-т, 1971.
85. Новак А. М., Кучер Р. В., Опейда И. А. Докл. АН УССР. Сер. Б, 1977, с. 996.
86. Новак А. М., Опейда И. А., Кучер Р. В. Нефтехимия, 1979, т. 19, с. 446.
87. Ikawa T., Fukushima T., Muto M., Janagihara T. Canad. J. Chem., 1966, v. 44, p. 1817.
88. Vreugdenhil A. D., Reit H. Rec. trav. chim., 1972, v. 91, p. 237.
89. Ikawa T., Tomisawa H., Janagihara T. Canad. J. Chem., 1967, v. 45, p. 1900.
90. Andre J. C., Lemaire J. Comt. rend., 1971, v. 272c, p. 1396.
91. Andre J. C., Lemaire J. Canad. J. Chem., 1976, v. 54, p. 2288.
92. Franck J. P., Seree de Roch I., Sajus L. Bull. soc. chim. France, 1969, p. 1957.
93. Опейда И. А., Симонов М. А., Новак А. М., Танчук Ю. В. Докл. АН УССР. Сер. Б, 1980, с. 46.
94. Dunn J. R., Waters W. A., Roitt J. M. J. Chem. Soc., 1954, p. 580.
95. Turner A. A., Waters W. A. Ibid., 1956, p. 879.
96. Niki E., Ukagawa K., Kamija J. J. Chem. Soc. Ind. Chem., 1971, v. 74, p. 1354.
97. Иванов А. М., Червинский К. А., Михайловская Т. Н., Плужников В. А., Галабицкий Б. В., Иванова Л. А., Павлюк Г. В. Нефтехимия, 1978, т. 18, с. 680.
98. Могилевич М. М. Окислительная полимеризация в процессах пленкообразования. Л.: Химия, 1977.
99. Иванченко П. А., Денисов Е. Т., Харитонов В. В. Кинетика и катализ, 1971, т. 12, с. 492.
100. Гук А. Ф., Ермилов С. П., Цепалов В. Ф. Там же, 1972, т. 13, с. 86.
101. Залевская Н. М. Дис. на соискание уч. ст. канд. хим. наук. Донецк: Ин-т физико-органической химии и углехимии АН УССР, 1980.
102. Воскерчан Г. П., Лебедев Я. С. Изв. АН СССР. Сер. хим., 1976, с. 1378.
103. Залевская Н. М., Опейда И. А., Кучер Р. В. Высокомолек. соед., 1978, т. 20Б, с. 493.
104. Шилов Ю. Б., Денисов Е. Т. Кинетика и катализ, 1973, т. 14, с. 306.
105. Денисов Е. Т. Успехи химии, 1978, т. 47, с. 1090.
106. Howard J. A., Yamada T. J. Amer. Chem. Soc., 1981, v. 103, p. 7102.
107. Шендрик А. Н., Тимохин В. И., Опейда И. А. Кинетика и катализ, 1979, т. 20, с. 1565.
108. Нонхигел Д., Уолтон Дж. Химия свободных радикалов. М.: Мир, 1977.
109. Эмануэль Н. М. Успехи химии, 1978, т. 47, с. 2014.
110. Кучер Р. В., Опейда И. А. Нефтехимия, 1982, т. 22, с. 535.
111. Симонов М. А. Дис. на соискание уч. ст. канд. хим. наук. Донецк: Ин-т физико-органической химии и углехимии АН УССР, 1981.

Ин-т физико-органической химии
и углехимии АН УССР, Донецк