

H. M. 艾曼努艾尔主編

烴類液相氧化

論文集

科學出版社

烴類液相氧化

(論文集)

H. M. 艾曼努艾尔 主編

奚祖威 林均勇 等譯

科學出版社

1963

Н. М. ЭМАНУЭЛЬ
ОКИСЛЕНИЕ УГЛЕВОДОРОДОВ
В ЖИДКОЙ ФАЗЕ

СБОРНИК СТАТЕЙ
Издательство АН СССР
Москва, 1959

內 容 簡 介

本书是論文集,内容包括下列三个方面:(1)烴类液相氧化的理論和机理(如退化支化鏈式反应的特性及动力学,过程中的宏观阶段現象、反应的引发、阻抑及催化作用的机理以及过氧化物和其他中間产物的作用和进一步轉化机理等);(2)单体烴氧化反应及产物的研究(如烷烴、环烷烴、烯烴、芳香烴的自动氧化、催化氧化和乳液氧化等以及氧化产物,和过氧化物、脂肪酸等的分离分析方法研究);(3)石油烴馏分的氧化研究(如石蜡氧化制取合成脂肪酸,烴类燃料和潤滑油在各种条件下的抗氧化和稳定性問題等)。

本书特点是:收进的論文几乎涉及到烴类液相氧化在科学研究和应用上的各个方面,并且各位作者在論文中都提出了自己的观点和具体結果。因之,对于从事石油、化学工业、重有机合成及化学动力学等方面的研究工作、工程师和技术人員以及教学工作,都有一定的参考价值。

参加翻譯和校訂工作的有奚祖威、林均勇、叶学融、卢喜先、杜文和宋永瑞等同志,最后由奚祖威同志作了全书的总校及譯名的統一。

烴 类 液 相 氧 化

Н. М. Эмануэль 主編

奚祖威 林均勇等譯

科学出版社出版 (北京朝陽門大街117号)

北京市书刊出版业营业許可證出字第061号

中国科学院印刷厂印刷 新华书店总經售

1963年6月第一版

1963年6月第一次印刷

(京)0001—1,900

书号:2745 字数:313,000

开本:850×1168 1/32

印张:12 1/8

定价:2.00元

序 言

烴類氧化是一項具有很大理論意義和對國民經濟有巨大重要性的課題。烴類氧化動力學和化學反應機理的研究使鏈式反應理論的領域日趨擴大，並由於複雜鏈式反應的新性質和特性的發現使鏈式反應理論日益完善。因此，目前鏈式反應已越出了簡單模型鏈式反應的較為狹窄的研究範圍，而正在有成效地用於分析複雜化學系統中產生的反應過程。Н. Н. 謝苗諾夫(Семенов)院士二十五年前所建立的眾所周知的具有退化支化的鏈式反應是烴類氧化過程發展的基本理論。這一理論可使我們了解鏈狀“雪崩”式發展被阻抑的原因，以及烴類氧化過程進行的緩慢不穩定的自動加速情況的原因。

退化支化的存在和由退化支化所決定的緩慢的鏈式支化反應的性質，是發展實現可控制(可調節)氧化反應過程新原則的極好基礎。在具有退化支化的同時，烴類氧化反應的特點是還具有鏈式反應過程發展的經典流程的許多其他複雜性。在這些複雜性中，首先是烴類氧化時有宏觀階段的現象，特別是有按時間而區分的宏觀階段存在。宏觀階段是由自由基、反應中間物質和最終產物參加的各種基元階段的總合。解決確定烴類氧化化學機理的任务，既需要詳細研究鏈式反應的活性中心(自由基和原子)與各種不同分子相互作用的基元反應，也需要研究宏觀規律。對於科學家，在具有實際意義的化學體系研究方面展示着科學創造的廣闊境界。

烴類氧化過程的鏈式反應理論是А. Н. 巴赫(Бах)院士的氧化過程的過氧化物物理理論的邏輯發展結果，它是順利地深入這一領域的可靠基礎。由此觀點出發，我們認為著名英國物理化學家里迪爾(Rideal)所發表的意見是不成立的，他認為“在氧化過程領域

里，我們至今仍是在地图上所未有的海洋中游泳”（法拉第学会年会上关于氧化中心問題的开会詞，伦敦 1946）。

烴类氧化过程的实际应用的前途很大。烴类氧化——这是为人造纖維、人造塑料和人造橡胶工作制取单体物的直接途径；这是制造洗滌剂、高质量选择性溶剂及其他許多珍貴化学产品的一种簡單方法。根据苏联共产党二十一次代表大会決議，要大力增加化学产品的产量和品种，并将用烴类氧化的方法来实现这一要求。化学家，尤其是从事氧化过程研究的化学家，应为制訂可以实现相应工艺过程所需要的极为有效的原則做出重要的貢獻。为此，首先必須联合苏联各科学研究机关、各工厂實驗室及許多城市的工厂中从事这方面工作的化学家和工程师的力量。現在已是必須总结多年来化学家們研究烴类氧化問題經驗的时候了。

本論文集的出版正是为了这一目的。在編选材料时，無論在科学研究还是应用方面我們都尽可能收进了有关这一問題的各种派別的論文。本集中各論文的作者均提出了自己的观点和具体結果。

H. M. 艾曼努艾尔 (Эмануэль) 的文章全面評論了烴类氧化鏈式过程的特性，并論述了激发緩慢鏈式支化反应的各种原則。伴随氧化反应的进行在其本身的机理上包括有宏观阶段的現象存在，文中以利用它們来控制化学反应的观点进行了对这些現象的考察。

3. K. 馬依祖斯 (Майзус) 以动力学观点分析了液相氧化过程中过氧化物的作用問題。在該文中所列举的事实表明，低温烴类液相氧化的速度取决于中間过氧化合物分解的速度。如果在气相鏈式反应机理中的基元反应在一系列情况下已被确定和研究，則这一工作对液相氧化反应来講还仅是开始而已。

Д. Г. 克諾列 (Кнорре) 在自己的文章中探討了烴类液相氧化的某些基元阶段。这一工作定会引起研究人員对确定液相氧化反应詳細机理問題的注意。

E. T. 捷尼索夫 (Денисов) 根据具有退化支化的鏈式反应理

論，考察了非支化鏈長與反應混合物中累積的氧化產物濃度間的關係問題。這使我們有可能了解在烴類液相氧化時產生的一系列現象：自動阻抑，動力學曲線的直化和溫度降低時有效活化能的增加，按鏈式非支化反應過程動力學規律進行的鏈式退化支化反應的情況等。

Е. Т. 捷尼索夫的關於阻抑劑對退化支化鏈式反應作用的文獻有著很大意義。氧化鏈式反應的阻抑劑有著極為廣泛的用途，因此建立它們作用的理論基礎工作是非常重要的任務。

К. И. 依萬諾夫(Иванов)和Е. Д. 維良斯卡婭(Виланская)極為廣泛地評價了各種阻抑劑對烴類自動氧化動力學作用的特點。他們考察了石油油品自動氧化時在實驗開始前添加各種阻抑劑的作用，以及這些阻抑劑對氧化過程發展的各階段的作用。

С. Р. 拉菲科夫(Рафиков)和Б. В. 蘇沃羅夫(Суворов)的論文分析了阻抑劑對烴類液相氧化過程作用的化學機理問題。因此，無論在理論上和實驗上已有許多學者大力研究了氧化鏈式反應中阻抑劑作用的問題。

通過利用示踪原子方法可極易闡明氧化的各種產物的動力學狀況。И. В. 別列金(Березин)、Л. Г. 別列茲金娜(Березкина)和Т. А. 諾索娃(Носова)的文章可作為說明利用此種方法可能性的例子，文中敘述了石蜡烴液相氧化時研究脂肪酸和酯類中間反應的結果。很多研究者的工作是研究在無引發劑存在下，或利用各種激發氧化過程方法的情況下的液相氧化的具體反應。

在В. Я. 施良平托赫(Шляпнитоx)和Н. М. 艾曼努艾爾的文章中，考察了變價金屬鹽和光引發作用對2, 7-二甲基辛烷氧化過程的綜合相互作用。他們發現了 Cu^{2+} 和 Fe^{3+} 硬脂酸鹽光分解作用可使反應加速，並證明了在光分解過程中有自由基生成，實驗表明這些自由基對氧化反應引起加速的作用。

Е. И. 契尼亞科娃(Тинякова)、Б. А. 道高普洛斯克(Долгоп-лоск)和В. Н. 列依赫(Рейх)在他們的論文中指出，廣泛用於引發低溫聚合過程的氧化還原系統可以順利地用來引發氧化反應。

Э. А. 布留姆貝爾格 (Блюмберг)、З. К. 馬依祖斯和 Н. М. 艾曼努艾爾的工作，探討了在接近于臨界溫度和壓力下正丁烷液態氧化這一新的有意義反應的動力學和化學機理。所得主要反應產品為乙酸和甲基乙基酮。

在 Е. Т. 捷尼索夫的文章中介紹了利用硬脂酸鈷進行環己烷催化氧化反應的有意義的實驗材料。主要的結論是隨反應的進行催化劑的相互作用性質有所變化。這種催化劑作用的改變使得反應過程分為數個接續的宏觀階段。

Д. Г. 克諾列、Л. Г. 丘丘金娜 (Чучукина) 和 Н. М. 艾曼努艾爾在論文中論述了添加鹽類催化劑對烴類液相氧化過程作用的双重性問題。這些作者發現，在正癸烷液相氧化時硬脂酸金屬鹽有一極限濃度的現象，這一現象的產生是由于催化劑同時具有斷鏈作用和引發作用。

А. Н. 巴什基洛夫 (Башкиров)、В. В. 卡姆佐爾金 (Камзолкин)、К. М. 索科夫 (Соков) 和 Т. П. 安德列也夫 (Андреев) 的文章，論述了在有硼酸存在下單體石蠟烴氧化過程 (正十三烷，正十五烷，正十六烷) 的研究結果，此時主要生成仲醇。他們工作的目的是確立導致生成醇類的烴類氧化機理的特性，從而為蘇聯科學院石油研究所提出的石蠟烴直接氧化制取脂肪醇的方法建立理論基礎。

為了力求制訂氧化加工現實的石油原料 (石蠟餾出物) 的有效方法，Б. К. 澤伊納洛夫 (Зейналов) 與其共同工作者系統地研究了各種單體烴類。在本書編入的 Б. К. 澤伊納洛夫和 В. С. 列依卡赫 (Лейках) 的文章中考察了在各種不同反應條件下正十六烷氧化的動力學和化學機理。

П. Г. 謝爾蓋也夫 (Сергеев) 和 Л. А. 依萬諾娃 (Иванова) 做了烯烴 (己烯) 氧化的工作，所得結論是通過該過程可以制取醇類。

在 А. И. 卡姆涅娃 (Камнева) 和 Е. С. 潘菲洛娃 (Панфилова) 的詳細論文中，探討了環己烯自動氧化的機理問題，同時討

論了生成环己烯醇的途徑問題。他們得到的結論為：环己烯的氫化過氧化物是主要反應產品。在進一步的反應過程中，氫化過氧化物分解生成环己烯醇和水，以及聚合生成氫化過氧化物的二聚物和三聚物。

В. В. 費道羅娃 (Федорова) 的論文考察了烷基芳香烴的液相氧化。烷基芳香烴的氧化對理論和實際均有重大意義。大家都知道，異丙苯的氫化過氧化物是工業上製造苯酚和丙酮過程中的主要中間產物。В. В. 費道羅娃研究了一系列烷基芳香烴的氧化過程，敘述了在這些過程中提取得到的氫化過氧化物的情況，做出了有關各種不同烴類的反應性能的結論，還介紹了採用氫化過氧化物作為聚合引發劑的結果。

由於烷基芳香烴氧化所得到的氫化過氧化物具有重要的現實意義，П. Г. 謝爾蓋也夫、Б. В. 基里揚 (Кириян) 和 Б. И. 高洛瓦年科 (Голованенко) 在他們的論文中探討了這些氫化過氧化物熱分解的動力學。

Р. В. 庫切爾 (Кучер)、А. И. 尤爾仁科 (Юрженко) 和 М. А. 科烏布茲 (Ковбуз) 進行了叔烴在乳液中氧化的有意義的研究。氧化過程是在具有不同特性的乳液中進行的，毫無疑問，這將對進一步研究十分有益。

М. С. 艾文托娃 (Эвентова) 写出了自己在芳香烴類氧化方面的研究工作。這些工作是从確定芳香烴和環烷烴結構與它們在較高溫度下對氧穩定性的觀點出發而進行的。

烴類的自動氧化反應可以作為合成相應的氫化過氧化物的方法。Т. И. 尤爾仁科、К. С. 格利高里也娃 (Григорьева)、Н. В. 阿列菲也夫 (Арефьев) 和 М. Р. 維連斯卡婭 (Виленская) 在關於合成 1, 1-偏二苯乙烷系的烴基化氫化過氧化物文章中，論述了他們的研究結果。

Н. И. 米茨凱維奇 (Мицкевич) 和 Т. И. 索羅科 (Сороко) 的文章敘述了伴隨樹脂酸類自動氧化時的脫羧基現象。作者指出，這一現象對所有樹脂酸類氧化過程是特征性的。得到的結果

对了解树脂酸类轉化的化学机理很重要。

В. В. 薩拉也娃 (Сараева) 的文章描述了研究各种不同結構有机过氧化物同碘离子相互作用动力学的实验。她得到的結論是, 研究单体过氧化物使碘析出的动力学可用来作为对过氧化物的鉴定(并且可定量測定)。

正构单体脂肪酸定量測定方法是一个重要的方法学問題, Л. К. 奥布霍娃 (Обухова) 的論文談述了这一問題。她采用了紙上色譜分离 C_{11} — C_{14} 酸的异羧脂酸衍生物方法, 以及有载体存在下分餾 C_8 以上酸的甲酯方法。

固体石蜡烴的氧化对制取合成脂肪酸有着重大的现实意义。本书中有不少文章論述这一問題。首先, 这里有苏联科学院通訊院士 П. А. 莫什金 (Мошкин) 的論文, 他考察了合成脂肪酸混合物的組成, 并示出了有关石蜡氧化产物的“第二不皂化物”中性含氧化合物的数据。

Н. К. 曼科夫斯卡婭 (Маньковская)、Г. И. 莫斯科文娜 (Москвина) 和 В. П. 庫德里亞紹娃 (Кудряшова) 的文章, 描述了舍別金斯克合成脂肪酸和脂肪醇联合企业的 100 公斤实验装置上的石蜡氧化的动力学。

В. Н. 丘丘尼科夫 (Тютюников) 和 А. А. 彼尔欽科 (Перченко) 介紹了阐述錳氧化物的混合物作为石蜡空气氧化过程加速剂的作用的实验結果。

В. С. 瓦尔拉莫夫 (Варламов) 和 А. И. 依里娜 (Ильина) 的文章考察了石蜡氧化为一元脂肪酸过程中的温度条件和催化剂的作用。

在关于从索拉油 (太阳油) 餾出物制取不同类型酸的文章中, Г. С. 彼得罗夫 (Петров) 和 А. П. 格利高里也夫报导了磺化索拉油餾出物、分离磺酸和处理酸性渣油等有意义的数据。

Я. Б. 切尔特科夫 (Чертков) 和 В. Н. 茲列洛夫 (Зрелов) 的論文是論述一个极为重要的問題——在貯存条件下烴类燃料的氧化問題。作者做出了一系列具有实际意义的結論, 这些結論涉及

燃料的貯存条件,在这种条件下氧化过程进行的程度极小。

在 А. А. 古列也夫 (Гуреев) 和 З. А. 薩勃林娜 (Саблина) 的文章中,考察了烴类燃料液相氧化时金属的作用問題。他們报导說,燃料的运输、唧送和貯存无疑会与各种金属接触。因此,防止因有金属存在而加速燃料氧化的問題是很重要的。

另一个极为重要的任务是寻找石油发动机潤滑油在必須长期与金属接触的操作条件下的氧化过程的有效抑制方法。Б. В. 洛席科夫 (Лосиков)、П. П. 包利索夫 (Борисов)、М. С. 艾文托娃和 Г. Е. 謝緬尼多 (Семенидо) 的文章探討了这个問題,他們还在文中論及了潤滑油在內燃发动机中的性能問題。这些作者考察了在容器中和在薄膜情况下温度和氧对潤滑油氧化的影响。

无疑,我們編輯本书时定会遺漏一些派別,然而尽管如此,还是可以通过此书对烴类液相氧化方面的广闊領域及其巨大现实重要性有一个概念。

为了順利地研究这一問題,不仅需要出版各种論文集,而且亦应系統地召开有关該問題的討論会和学术會議(类似 1956 年 7 月 2—5 日在莫斯科召开的关于烴类液相氧化动力学的會議)。

我們希望这本論文集有助于从事烴类氧化的化学家队伍力量的結合,进而有利于解决这些极其重要的理論和应用任务。

苏联科学院通訊院士

И. М. 艾曼努艾尔

[林均勇譯,奚祖威校]

目 錄

序言.....	(vii)
烴类液相氧化鏈式反应的控制問題.....H. M. 艾曼努艾尔(1)	
烴类液相氧化过程中过氧化物的作用.....3. K. 馬依祖斯(31)	
烴类液相氧化的几个基元阶段.....Д. Г. 克諾列(45)	
慢发展鏈反应的产物对非支化鏈鏈长的影响.....	
.....E. T. 捷尼索夫(55)	
阻抑剂对鏈的退化支化反应影响的特性...E. T. 捷尼索夫(67)	
阻抑剂对烴类自动氧化动力学的作用.....	
.....K. И. 依万諾夫, E. Д. 維良斯卡婭(80)	
分子氧氧化时阻抑剂的作用机理.....	
.....C. P. 拉菲科夫, Б. В. 苏沃罗夫(100)	
应用示踪原子方法研究石蜡液相氧化时脂肪酸和酯的中間 反应...И. В. 別列金, Л. Г. 別列茲金娜, Т. А. 諾索娃(108)	
2, 7-二甲基辛烷用分子氧液相氧化的光敏化机理	
.....B. Я. 施利亚平托赫, H. M. 艾曼努艾尔(122)	
在烴介質中引发氧化过程的氧化还原系統及其作用机理...	
E. И. 契尼亚科娃, Б. А. 道高普洛斯克, Б. Н. 列依赫(127)	
正丁烷在接近于临界温度和压力条件下的液相氧化.....	
.....Э. А. 布留姆貝尔格,	
3. K. 馬依祖斯, H. M. 艾曼努艾尔(137)	
环己烷用硬脂酸鈷催化氧化的动力学.....E. T. 捷尼索夫(150)	
烴类氧化反应中金属硬脂酸盐类的双重作用.....	
...Д. Г. 克諾列, Л. Г. 丘丘金娜, H. M. 艾曼努艾尔(160)	
在反应过程中正癸烷氧化机理的变化.....3. K. 馬依祖斯,	
Л. Г. 普里瓦洛娃, H. M. 艾曼努艾尔(168)	

- 石蜡烃液相氧化的机理问题..... A. B. 巴什基洛夫,
B. B. 卡姆佐尔金, K. M. 索科娃, T. П. 安德列也娃(177)
- 正十六烷氧化的动力学及机理.....
.....B. K. 泽伊纳洛夫, B. C. 列依卡赫(187)
- 己烯的氧化..... П. Г. 谢尔盖也夫, Л. A. 依万诺娃(201)
- 环己烯自动氧化机理..... A. И. 卡姆涅娃, E. C. 潘菲洛娃(208)
- 某些烷基芳香烃的液相氧化..... B. B. 费道罗娃(218)
- 某些烷基芳香烃氢化过氧化物的热分解动力学.....
..... П. Г. 谢尔盖也夫, Б. B. 基里扬, Б. И. 高洛瓦年科(230)
- 乳液中叔烃被分子氧氧化的研究.....
.....P. B. 库切尔, A. И. 尤尔仁科, M. A. 科乌布兹(236)
- 用氧化芳香族烃..... M. C. 艾文托娃(246)
- 1,1-二苯乙烷系的烷基化氢化过氧化物的合成及其用色谱
法的分离..... T. И. 尤尔仁科, K. C. 格利高里也娃
H. B. 阿列菲也夫, M. P. 维连斯卡娅(254)
- 树脂酸自动氧化下的偶合脱羧基作用.....
..... H. И. 米茨凯维奇, T. H. 索罗科(268)
- 有机过氧化物与碘离子相互作用的动力学.....
..... B. B. 萨拉也娃(276)
- 正构脂肪酸的定量测定法..... Л. K. 奥布霍娃(280)
- 固体烃氧化制取合成脂肪酸..... П. A. 莫什金(288)
- 高分子烃类氧化为脂肪酸..... H. K. 曼科夫斯卡娅,
Г. И. 莫斯科维娜, B. П. 库德里亚绍娃(302)
- 用空气氧化石蜡时锰氧化物的混合物做为加速剂的作用
..... Б. H. 丘丘尼科夫, A. A. 彼尔钦科(310)
- 温度和催化剂对石蜡液相氧化为单元脂肪酸过程的影响...
..... B. C. 瓦尔拉莫夫, A. И. 依里娜(318)
- 用索拉油馏出物制取各类酸.....
..... Г. C. 彼得罗夫, A. П. 格利高里也夫(330)

貯存条件下烴类燃料的氧化.....

.....Я. Б. 契尔特科夫, В. Н. 茲列洛夫(336)

烴类燃料液相氧化时金属的作用.....

.....А. А. 古列也夫, З. А. 薩勃利娜(347)

在石油的发动机潤滑油氧化过程中添加剂对金属催化剂的

抗腐蝕作用.....Б. Б. 洛席科夫(359)

温度和氧对体相与薄层中潤滑油氧化过程的影响.....

.....П. П. 包利索夫, М. С. 艾文托娃, Е. Г. 謝緬尼多(367)

烴类液相氧化鏈式反应的控制問題

Н. М. 艾曼努艾尔 (Эмануэль)

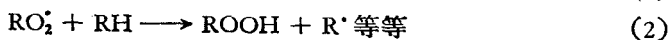
(苏联科学院化学物理研究所)

許多复杂化学反应机理的研究, 目的就是为了寻求实际利用这些过程的最有效的途径。所以, 在化学动力学中, 主要是化学轉化的控制問題。

直接制取最重要的含氧化合物(有机酸、醇、醛、酮、过氧化物等)的烴类氧化过程, 同时也是研究复杂鏈式反应机理的一个极好的对象。

根据 H. H. 謝苗諾夫^[1], 烴类氧化是属于緩慢发展的不稳定鏈式反应一类的, 过程发展的不稳定自动加速特性, 是因为基元阶段的反应机理中有鏈的支化存在。

然而, 与由燃烧而告終的快速鏈支化反应不同的是, 在烴类緩慢氧化时很少发生鏈的支化, 它們好象在氧化反应基本鏈发展的時間方面延誤了, 因此, 这种过程的自动加速表现在時間的延长上。其所以可能为这样类似的机理, 是因为烴氧化时, 鏈的支化与依不同分子特性的中間物反应而生成自由基的稀散的过程有关。这种稀散的支化反应称为“退化”支化。显然, 例如生成两个自由基 $RO\cdot$ 与 $\cdot OH$ (“退化”支化)的中間物——氫化过氧化物 $ROOH$ 分解的基元反应, 可能比氧化反应鏈的中断慢很久才实现, 如果这里所指的是烴类液相氧化(低温氧化), 則目前可以认为, 反应是按如下的化学机理进行的:



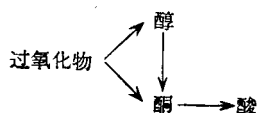


鏈发生的反应(0)使氧化鏈按反应(1)和(2)輪流更替的形式而开始,氧化鏈的中断主要是由于反应(3),它是自由基 RO_2 的再結合反应。看来,液相反应过程中,鏈的中断,以平方断裂的型式为主,当然,在个别情况下,也不排斥綫型断裂的可能性。

氢化过氧化物 $ROOH$, 按反应(4)分解为自由基 RO' 和 $'OH$ 是較少发生的“退化”变化($-O-O-$ 鍵的断裂,需 30—40 千卡/克分子),正因为如此决定了鏈状雪崩式发展被阻抑的特性。

通过过程(5)和(6),自由基 RO' 和 $'OH$ 产生氧化鏈的基本自由基之一 R' 。当过氧化物按反应(7)和(8)分解时在系統中生成醇及酮;此外,按反应(9)醇氧化得到酮。

最后,酮按反应(10)生成酸(过程进行时发生分子的碳骨架的断裂)。无疑,过程(7), (8), (9), (10)可以合并写在一起。实际上,它們每一个都是鏈式反应,在这些反应过程中,系統中产生与氧化基本鏈的自由基 R' 和 RO_2 结构及反应性能不同的另外的自由基,这就使系統极为复杂化,并且对控制过程的企图造成很大的困难。又由于我們对构成过程的基元反应化学机理認識不足,更加深了上述这一困难。当然,同时我們也應該注意到,氧化的宏观机理,却并不这样复杂,而且如上所述,宏观阶段的系統可以表示如下:



看来,在这些阶段中,鏈式反应是主要的,然而,并不排斥简单的分子轉化的可能性。这些宏观阶段及它們的产物(具有分子特性的中間产物及最終产物)是比較容易得到以进行研究,所以,当研究关于复杂过程的控制問題时,对它們应该加以注意。根据对烴类液相低温氧化化学机理的动力学处理,对反应产物总产量 P (計算时,不考虑烴的燃烧)得出如下的关系式:

$$P = \frac{k_2 k_4 [\text{RH}]^2}{k_3 k_p^2} (k_p t + 2e^{-\frac{k_p t}{2}} - 2),$$

式中, k_2, k_3, k_4 ——反应(2), (3), (4)的速率常数, k_p ——过氧化物分解速率的总常数

$$k_p = k_7 + k_8.$$

导入无量綱浓度

$$\zeta = \frac{k_3 k_p^2 P}{k_2 k_4 [\text{RH}]^2}$$

及无量綱時間 $\tau = k_p t$, 則得一般性方程式

$$\zeta = \tau + 2e^{-\frac{\tau}{2}} - 2.$$

在氧化过程发展中初始阶段的

这一关系如图 1 所示(曲綫 1),

由图可以清楚地看出过程的加速特性。在初始阶段, 此方程

式趋近于下式:

$$P \cong \frac{k_2 k_4 [\text{RH}]^2}{4 k_3} t^2$$

或以无量綱变数表示 $\zeta \cong \frac{\tau^2}{4}$.

計算是在假定活性中心的浓度固定不变的前題下进行的。如此看来, 此时誘导期几乎不存在, 但是在实际情况下, 却发现誘导期很长。如果在計算时, 考虑到在反应发展的初

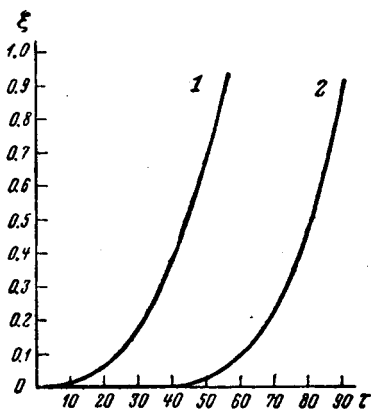


图 1. 鏈的“退化”变化反应中产物累积的动力学理論曲綫。

1——假定活性中心浓度固定不变; 2——假定在过程发展的初始阶段活性中心浓度不是固定不变的。

始阶段,活性中心的浓度不是固定不变的,则能得到诱导期的动力学曲线(图1,曲线2),此时,诱导期的方程式应为

$$\tau = \int_0^{\eta} \frac{dx}{\sqrt{x - \left(\frac{1}{2} - \omega_0\right)(1 - e^{-2x})}},$$

式中, τ ——诱导期, ω_0 ——活性中心的发生速率, η ——过氧化物的浓度, τ , ω_0 , η ——均为无量纲值。

以图2为例,图2是丁烷在 150° 及 50 大气压的液化状态下

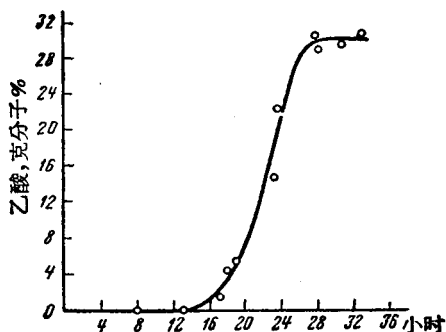


图2. 正丁烷加压氧化时 (145° , 50 大气压), 乙酸生成的动力学曲线

氧化生成乙酸的动力学曲线, 150° 和 50 大气压, 即在真实情况下, 动力学曲线呈 S 形 (在初始的加速时期之后, 进入氧化速率逐渐减小的阶段, 最后到反应终止)。

从制取氧化产物的实用观点来说, 诱导期是没有用的——浪费时间

间, “消除”这个诱导期是氧化过程控制中的一个任务。

为了比较起见, 应该指出, 有意义的是, 烃在高温下的气相氧化同样也是按照链的“退化”支化链式反应的规律而发展着的, 但较之要快得多。图3为丙烷氧化时, 压力 (表现烃燃烧深度特性) 变化的动力学曲线。这时, 温度为 265° 、丙烷与空气等分子混合物的压力为 250 毫米汞柱^[2], 表现出明晰的 S 形动力学曲线特性。虽然诱导期已经短得多——差不

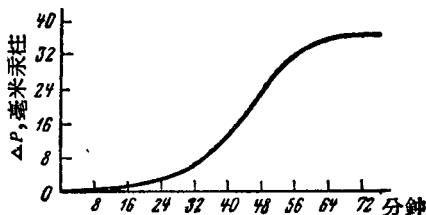


图3. 丙烷在 265° 氧化时, 反应压力改变的动力学曲线