

ТЕХНОЛОГИЯ ОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ

DOI: 10.26730/1999-4125-2019-6-14-21

УДК 544.424.2+547.264

ОЦЕНКА ЭНЕРГИЙ АКТИВАЦИИ РЕАКЦИЙ ГИДРОПЕРОКСИЛЬНОГО РАДИКАЛА С СH-СВЯЗЯМИ 2-БУТАНОЛА**ESTIMATION OF THE ACTIVATION ENERGIES OF THE REACTIONS HYDROPEROXYL RADICAL WITH CH-BONDS OF 2-BUTANOL****Пучков Сергей Вениаминович,**

канд. хим. наук, доцент, зав. кафедрой, psv.toos@kuzstu.ru

Sergey V. Puchkov,

C. Sc. in Chemistry, puchjob@rambler.ru

Непомнящих Юлия Викторовна,

канд. хим. наук, доцент, nyuv.toos@kuzstu.ru

Yulia V. Nepomnyashchikh,

C. Sc. in Chemistry, nyuv.toos@kuzstu.ru

Кузбасский государственный технический университет имени Т.Ф. Горбачева, 650000, Россия, г. Кемерово, ул. Весенняя, 28

T. F. Gorbachev Kuzbass State Technical University, 28, Vesennyaya St., Kemerovo, 650000, Russian Federation

Аннотация:

Производство моторных топлив из возобновляемых источников является одним важнейших направлений развития мировой топливной промышленности. Первичные бутиловые спирты, производимые из растительного сырья, в настоящее время находят применение в качестве моторных топлив или добавок к ним. Современные биохимические методы позволяют получать из возобновляемого сырья кроме первичных бутиловых спиртов и 2-бутанол. Вместе с тем более высокие, чем у первичных спиртов характеристики 2-бутанола определяют перспективы его использования в качестве моторных топлив. Использование 2-бутанола в качестве высокооктановых добавок к моторным топливам позволяет снизить выбросы оксидов углерода, но в то же время возможно образование моно- и полифункциональных кислородсодержащих продуктов в результате неполного сгорания топлива. Направленность превращения и состав продуктов образующихся в процессе окислительных превращений спирта в двигателях внутреннего сгорания определяется соотношением энергий активации реакций пероксильных радикалов с СH-связями субстрата. В настоящей работе оценены энергии активации реакций гидропероксильного радикала с СH-связями 2-бутанола с применением расчетных методов и определены преимущественные пути превращения 2-бутанола. Данные о закономерностях протекания реакций окисления 2-бутанола необходимы для разработки кинетических моделей таких реакций.

Ключевые слова: биотопливо, моторное топливо, 2-бутанол, относительная реакционная способность, энергия активации.

Abstract:

The production of motor fuels from renewable sources is one of the most important areas of development of the world fuel industry. Primary butyl alcohols produced from plant raw materials are currently being used as motor fuels or additives thereto. Modern biochemical methods make it possible to obtain 2-butanol from renewable raw materials in addition to natural butyl alcohols. At the same time, higher characteristics of 2-butanol than those of primary alcohols determine prospects for its use as motor fuels. Using of 2-butanol as high-octane additives to fuels for spark ignition engines allows to reduce emissions of carbon oxides, but at the same time formation mono - and multifunctional oxygen-containing products as a result of incomplete combustion of fuel is

possible. The pathway and composition of the products which are formed during oxidizing transformations of alcohol in internal combustion engines are determined by a ratio of activation energies of reactions the peroxy radicals with CH-bonds of 2-butanol. Activation energies of reactions of the hydroperoxyl radical with CH-bonds of 2-butanol are estimated with application of calculation methods and primary ways of transformation of 2-butanol are determined. The ways of reactions of oxidation of 2-butanol are necessary for development of kinetic models of such reactions.

Key words: biofuel, motor fuels, 2-butanol, the relative reactivity, activation energy.

Широкое использование бутиловых спиртов, получаемых из возобновляемого сырья, в качестве компонентов моторных топлив обуславливает интенсивное изучение процессов окислительных превращений этих спиртов в двигателях внутреннего сгорания [1-7]. Наибольший интерес из изомерных бутиловых спиртов представляет 2-бутанол поскольку при одинаковом теплосодержании имеет наибольшее октановое число [3,4], к тому же современные биохимические методы позволяют получать 2-бутанол из возобновляемого сырья на ряду с 1-бутанолом и 2-метил-1-пропанолом [8-10]. В то время как закономерности окислительных превращений 1-бутанола и 2-метил-1-пропанола достаточно хорошо изучены [1-7], многие аспекты окисления 2-бутанола остаются не выясненными. Известно, что использование композиций моторных топлив со спиртами позволяет значительно снизить выбросы оксидов углерода в атмосферу [11-13]. Но вместе с этим возможно образование моно- и полифункциональных продуктов неполного сгорания спирта [5]. Направленность превращения и состав продуктов образующихся в процессе окислительных превращений 2-бутанола в двигателях внутреннего сгорания определяется соотношением энергий активации параллельных реакций отрыва атома водорода от молекулы спирта такими радикалами как HO^\bullet , H^\bullet , CH_3^\bullet , и HO_2^\bullet [5], причем наибольшее значение имеют реакции гидропероксильного радикала с различными типами СН-связей 2-бутанола [5]. Известно, что энергия активации реакций радикального отрыва связана с энергией разрыва СН-связи [14-16]. Таким образом по известным величинам энергий разрыва СН-связей 2-бутанола [17] представляется возможным оценить энергию активации реакций радикального отрыва и выявить преимущественные пути окислительных превращений спирта.

МЕТОДИКА РАСЧЕТА

Для реакций радикального отрыва типа:



протекающих в процессах окисления энергия разрыва связи и энергия активации связаны известным соотношением [16]:

$$E = E_0 + 0.45(D(\text{R-H}) - D(\text{ROO-H})), \quad (1)$$

где, E_0 – энергия активации термонеutralной реакции, для алифатических углеводородов $E_0 = 40.4$ кДж/моль [16, 18], $D(\text{R-H})$ – энергия разрыва СН-связи в углеводороде, $D(\text{ROO-H})$ – энергия разрыва ОН-связи в образующемся гидропероксиде.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

С целью установления применимости уравнения (1) для получения достоверных величин энергий активации реакций отрыва атома водорода гидропероксильным радикалом были рассчитаны энергии активации реакций радикала HO_2^\bullet с первичными и вторичными СН-связями н-бутана.

Для реакций гидропероксильного радикала с углеводородами:

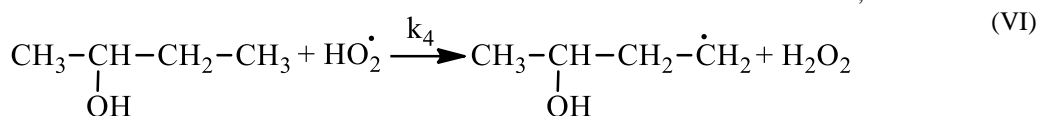
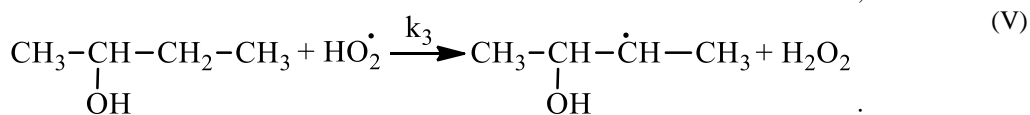
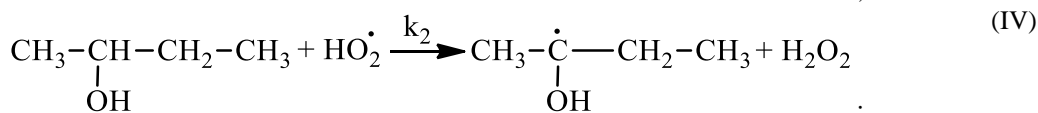
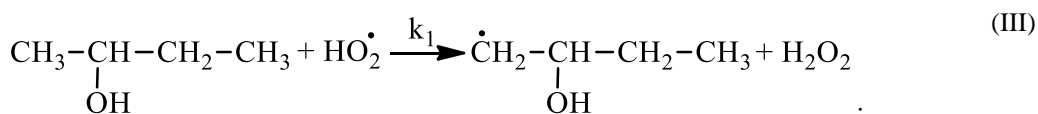


с учетом величины энергии разрыва ОН-связи в пероксиде водорода 369.0 ± 4.2 [19] уравнение (1) можно представить в виде:

$$E = E_0 + 0.45(D(\text{R-H}) - 369.0), \quad (2)$$

Энергии активации реакций гидропероксильного радикала с первичной и вторичной СН-связями н-бутана составили, кДж/моль: первичная связь 63.9, вторичная связь 59.3. Расчет проводили с использованием справочных значений энергий разрыва первичной и вторичной СН-связей н-бутана [19]. Полученные результаты хорошо согласуются с известными литературными величинами. Так по данным [18] для реакции алкилпероксильных радикалов со вторичной связью алифатического углеводорода энергия активации составляет: 58.1 – 61.8 кДж/моль, а по данным [20] для реакции HO_2^\bullet с н-бутаном энергия активации рассчитанная по теории переходного состояния (ТСТ) составляет, кДж/моль: для первичного атома 64.8, а для вторичного 51.7. Приведенные в работе [21] значения энергий активации реакции HO_2^\bullet с н-бутаном рассчитанная методом TPSS, кДж/моль: для первичного атома 65.6, а для вторичного 51.0, в этой же работе энергии активации реакции HO_2^\bullet с н-бутаном рассчитанные по теории переходного состояния (ТСТ) составили, кДж/моль: для первичного атома 72.9, а для вторичного 56.9. Таким образом расчеты энергий активации реакций гидропероксильного радикала с СН-связями углеводородов по уравнению (2), позволяют получить достаточно достоверные результаты.

Вероятно уравнение (2) можно применить для расчета энергий активации реакций гидропероксильного радикала с СН-связями алифатического спирта 2-бутанола:



Используя известные значения энергий разрыва СН-связей 2-бутанола (кДж/моль) 429.1, 386.7, 419.6, 426.3 [17] в положениях 1, 2, 3 и 4 соответственно, вычислены энергии активации реакций (III-VI), которые составили соответственно, кДж/моль: 67.4, 48.4, 63.2, 66.2.

Полученное в настоящей работе расчетное значение энергии активации реакции (IV) 48.4 кДж/моль хорошо согласуется с данными о энергиях активации реакций гидропероксильного радикала с СН-связью спиртов в положении 1 [16]: для реакции СН-связи метанола с HO_2^\bullet энергия активации составляет 50.35 кДж/моль, для реакции СН-связи циклогексанола в положении 1 с тем же радикалом энергия активации 51.05 и 50.78 кДж/моль.

Получаемые путем несложных вычислений энергии активации с использованием уравнения (2), хотя и носят ориентировочный характер, но дают возможность оценить реакционную способность СН-связей в реакциях с пероксильными радикалами.

Рассчитанная энергия активации реакции гидропероксильного радикала с СН-связью 2-бутанола в положении 2 (реакция IV) (48.4 кДж/моль) оказалась значительно ниже энергии активации реакции этого радикала со вторичной СН-связью н-бутана (59.3 кДж/моль), что указывает на более высокую реакционную способность этой СН-связи спирта по сравнению с СН-связью углеводорода в реакциях с пероксильными радикалами. Сравнение энергий активации реакций радикала HO_2^\bullet с СН-связями 2-бутанола в положениях 1,3,4 (реакции III, V, VI соответственно) с энергиями активации реакции этого же радикала с соответствующими СН-связями н-бутана показало, что реакционная способность указанных СН-связей спирта ниже реакционной способности соответствующих СН-связей углеводорода в реакциях с пероксильными радикалами.

Количественно относительную реакционную способность СН-связей можно оценить по отношению констант скоростей реакций. Отношение констант скоростей реакций отрыва атома водорода гидропероксильным радикалом, представляющее собой относительную реакционную способность СН-связей субстрата, связано с энергиями активации соответствующих реакций уравнением:

$$\frac{k_i}{k_{cp}} = \frac{k_{i,0}}{k_{cp,0}} e^{\frac{-E_i + E_{cp}}{RT}} = \frac{k_{i,0}}{k_{cp,0}} e^{\frac{-(E_i - E_{cp})}{RT}}, \quad (3)$$

где k_i, k_{cp} – парциальные константы скоростей i -реакции и реакции сравнения соответственно; $k_{i,0}, k_{cp,0}$ – предэкспоненциальные множители i -реакции и реакции сравнения соответственно; E_i, E_{cp} – энергии активации i -реакции и реакции сравнения соответственно; R – универсальная газовая постоянная; T – температура реакции, К.

В соответствии с этим выражением относительная реакционная способность находится в функциональной зависимости от разности энергий активации реакций взаимодействия гидропероксильного радикала с соответствующими СН-связями субстрата. Предположив, что отношение предэкспоненциальных множителей не значительно отличается от единицы можно количественно оценить относительную реакционную способность СН-связей 2-бутанола в реакциях с гидропероксильным радикалом по расчетным значениям энергии активации. Результаты расчетов относительной реакционной способности СН-связей 2-бутанола в реакциях с гидропероксильным радикалом при 60 °С представлены

Таблица 1. Относительная реакционная способность СН-связей 2-бутанола

Тип СН-связи (число СН- связей)	Относительная реакционная способность СН-связей 2-бутанола		
	Относительно соответствующих СН-связей н-бутана при 60 °С	Относительно СН-связи 2-бутанола в положении 3 при 60 °С	Экспериментальные данные относительно СН-связи 2-бутанола в положении 3 при 60 °С [22]
Положение 1 (3)	0.25	0.22	0.27
Положение 2 (1)	52.2	210.5	285.7
Положение 3 (2)	0.3	1	1
Положение 4 (3)	0.44	0.34	0.67

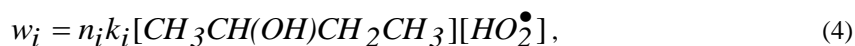
в табл. 1

Из табл. 1 видно, что полученные расчетные значения относительной реакционной способности незначительно отличаются от экспериментальных данных. Следовательно, предположение о том, что соотношение предэкспоненциальных множителей в случае реакций радикала HO_2^\bullet с СН-связями 2-бутанола не сильно отличается от единицы подтверждается и относительную реакционную способность главным образом определяет разность энергий активации соответствующих реакций. Также следует, что полученные в настоящей работе расчетные значения энергий разрыва СН-связей 2-бутанола и энергий активации реакций гидропероксильного радикала с СН-связями спирта достаточно хорошо подтверждаются результатами эксперимента.

Из данных приведенных в табл. 1 можно заключить, что в реакциях с гидропероксильным радикалом при 60 °С реакционная способность СН-связи в положении 2 2-бутанола более чем в 50 раз выше чем реакционная способность вторичных СН-связей н-бутана, а реакционная способность вторичных СН-связей спирта в положении 3 почти в три раза ниже реакционной способности вторичных СН-связей н-бутана. Реакционная способность первичных СН-связей 2-бутанола в положениях 1 и 4 снижена в 4 и 2.5 раза соответственно по сравнению с реакционной способностью первичных СН-связей н-бутана.

Данные об относительной реакционной способности СН-связей 2-бутанола позволяют провести расчет относительного вклада каждого из направлений первичной атаки гидропероксильного радикала молекулы спирта.

Скорости элементарных реакций (III-VI) описываются уравнениями типа:



где n_i - количество СН-связей в соответствующем положении; k_i - парциальная константа скорости соответствующей элементарной реакции.

Суммируя отношения скоростей реакций (VII-X) к какой-либо из них получим:

$$\frac{w_1 + w_2 + w_3 + w_4}{w_i} = \frac{(3k_1 + k_2 + 2k_3 + 3k_4)[CH_3CH(OH)CH_2CH_3][HO_2^\bullet]}{n_i k_i [CH_3CH(OH)CH_2CH_3][HO_2^\bullet]} = \frac{3k_1 + k_2 + 2k_3 + 3k_4}{n_i k_i} = \frac{3k_1}{n_i k_i} + \frac{k_2}{n_i k_i} + \frac{2k_3}{n_i k_i} + \frac{3k_4}{n_i k_i} = \alpha_i \quad (5)$$

где $i = 1-4$.

Таким образом сумма отношений скоростей элементарных реакций представляет собой сумму относительных реакционных способностей СН-связей (α_i) с учетом числа этих СН-связей.

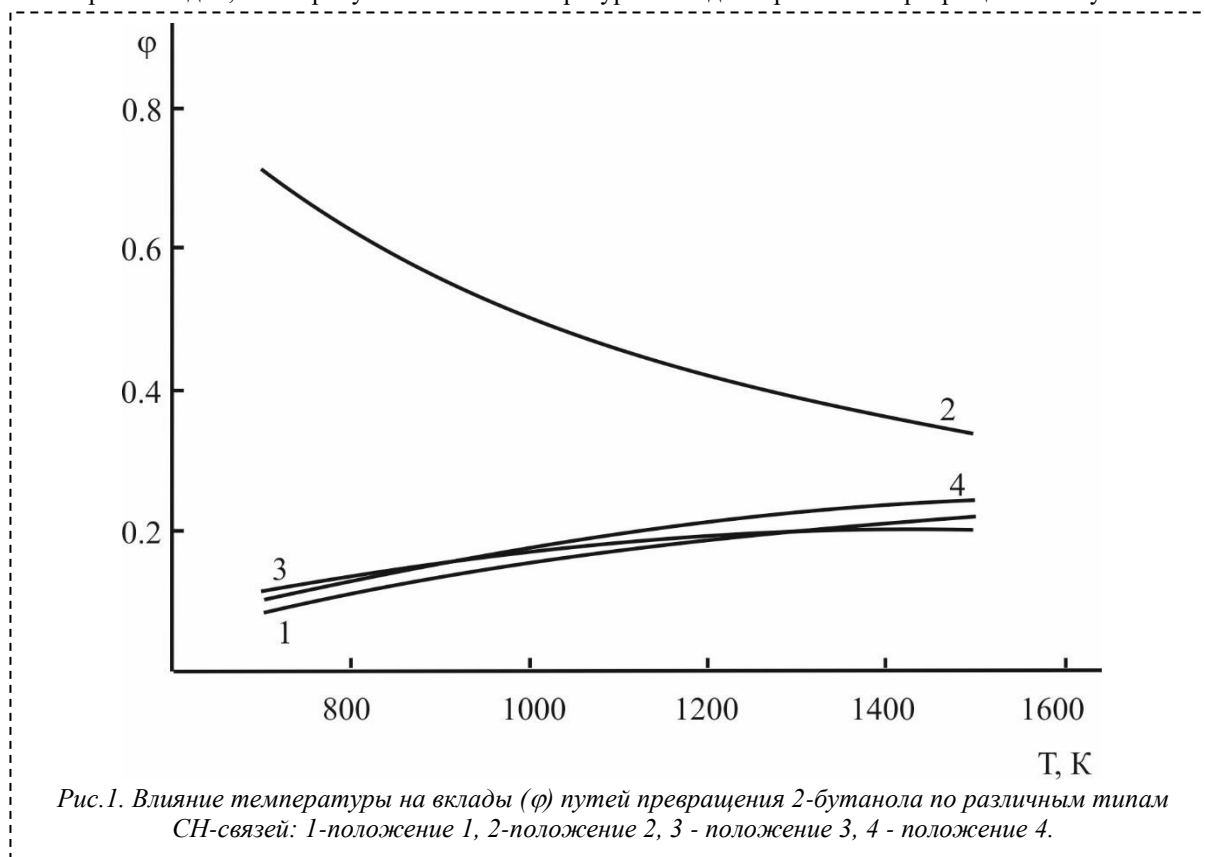
Вместе с тем для параллельных реакций (III-VI) величина $1/\alpha_i$ отражает селективность по продуктам образующимся при превращения 2-бутанола по соответствующему направлению:

$$\frac{w_i}{w_1 + w_2 + w_3 + w_4} = \frac{1}{\alpha_i} = \varphi_i \quad (6)$$

Используя рассчитанные энергии активации элементарных реакций (III-VI) по уравнениям (3, 5, 6) определены вклады путей превращения 2-бутанола по СН-связям в положениях 1, 2, 3, 4 в реакциях окисления при 60 °С, которые составили, %: 0.30, 98.30, 0.93, 0.47 соответственно. Из полученных данных следует, что при 60 °С окисление 2-бутанола протекает в основном по СН-связи в положении 2.

В двигателях внутреннего сгорания окислительные превращения моторных топлив и их компонентов происходят при температурах гораздо больших чем 60 °С. Поэтому была проведена оценка влияния температуры на направленность превращения 2-бутанола в реакциях окисления (рис.1).

Из рис.1 видно, что при увеличении температуры вклад направления превращения 2-бутанола по



положению 2 снижается, а вклады направлений превращения спирта по положениям 1, 3, 4 увеличиваются. Так при температуре 1000 К относительные вклады превращений 2-бутанола по положениям 1, 2, 3, 4 составят, соответственно: 0.15, 0.50, 0.17, 0.18. Таким образом при температурах близких к 1000 К и более сумма вкладов превращения спирта по положениям 1, 3 и 4 становится соизмерима с вкладом превращения 2-бутанола по положению 2.

Полученные в настоящей работе данные возможно будут полезны при составлении кинетических схем процессов окислительных превращений спиртов и установлении каналов образования продуктов их глубокого окисления.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Zheng, J. Kinetics of the Hydrogen Abstraction Reaction from 2-Butanol by OH Radical / J. Zheng, G.A. Oyedepo, D.G. Truhlar // *Journal of Physical Chemistry A*. –2015. – V. 119. – № 50, – P. 12182-12192. doi: 10.1021/acs.jpca.5b06121.
2. Ghiaci, P. 2-Butanol and Butanone Production in *Saccharomyces cerevisiae* through Combination of a B12 Dependent Dehydratase and a Secondary Alcohol Dehydrogenase Using a TEV-Based Expression System / P. Ghiaci, J. Norbeck, C. Larsson // *PloS One* [Электронный ресурс]. – 2014. – V.9. – № 7. Режим доступа: <https://doi.org/10.1371/journal.pone.0102774>.
3. 2-Butanol as a Possible Fuel Component for Gasoline Fuels for the Existing Fleet / R. Reimschuessel [and ets]. – *MTZ Worldwide*, 2019. – V. 80. – P. 54–59. doi:10.1007/s38313-019-0088-y.
4. Bøddeker, K.W. Pervaporation of isomeric butanols / K.W. Bøddeker, G. Bengtson, H. Pingel // *Journal of Membrane Science*. – 1990. – V. 54. – №1-2. – P. 1–12. doi: org/10.1016/S0376-7388(00)82066-9.
5. Moss, J.T. An experimental and kinetic modelling study of the oxidation of the four isomers of butanol / J.T. Moss [and ets] // *Journal of Physical Chemistry A*, American Chemical Society. – 2008. V. 112. – P.10843-10855. doi: org/10.1021/jp806464p.
6. Zhang, Y. Oxidation of 1-butanol and a mixture of n-heptane/1-butanol in a motored engine / Y. Zhang, A.L. Boehman // *Combustion and Flame*. – 2010. – V. 157. – № 10. – P. 1816-1824. doi: 10.1016/j.combustflame.2010.04.017.
7. Experimental and modeling study of n-butanol oxidation at high temperature / J. Zhang [and ets]. – *Energy Fuel*, 2012. – V. 26. – № 6. – P. 3368–3380. doi: 10.1021/ef3005042.
8. Nigam, P.S. Production of liquid biofuels from renewable resources / P.S. Nigam, A. Singh // *Progress in Energy and Combustion Science*. – 2011. – V. 37. – P. 52-68. doi: org/10.1016/j.peccs.2010.01.003.
9. Тарасов, В.И. Бутанол – биотопливо нового поколения / В.И. Тарасов, В.М. Бирюков, В.К. Попов // *Энергия: экономика, техника, экология*. – 2009. – №11. –С. 44–50.
10. Wang, Y. Enhancing bio-butanol production from biomass of *Chlorella vulgaris* JSC-6 with sequential alkali pretreatment and acid hydrolysis / Y. Wang [and ets] // *Bioresource Technology*. – 2016. – V. 200. – P. 557-564. doi: 10.1016/j.biortech.2015.10.056.
11. Данилов, А.М. Присадки и добавки. Улучшение экологических характеристик нефтяных топлив. – М.: Химия. 1996. – 232с.
12. Цыганков, Д.В. Оксигенатные добавки к автомобильным бензинам / Д.В. Цыганков, А.М. Мирошников // Saarbrücken : LAP LAMBERT. 2013. – 140 с.
13. Хамидуллин, Р.Ф. Оксигенатные добавки к бензиновым фракциям, повышающие октановые числа моторных топлив / Р.Ф. Хамидуллин и др. // *Вестник Казанского технологического университета*. – 2014. – Т.17. – № 21. – С. 295.
14. Dayma, G. Experimental and Kinetic Modeling Study of the Oxidation of Methyl Hexanoate / G. Dayma, S. Gail, P. Dagaut // *Energy and Fuels* – 2008. – V. 22. № 3. – 1469–1479. doi: org/10.1021/ef700695j.
15. Black, G. Barrier heights for H-atom abstraction by HO₂ from n-butanol—A simple yet exacting test for model chemistries? / G. Black, J. M. Simmie // *Journal of Computational Chemistry*. – 2010. – V. 31. – № 6. – P. 1236–1248. doi: org/10.1002/jcc.21410.
16. Denisov, E.T. Oxidation and antioxidants in organic chemistry and biology / E.T. Denisov, I.B. Afanas'ev. – Boca Raton (FL): Taylor and Francis, 2005. – 981 p.
17. Пучков, С.В. Оценка энергий разрыва СН-связей 2-бутанола квантово-химическими методами / С.В. Пучков, Ю.В. Непомнящих // *Вестник КузГТУ*. - 2017. - №4. - С. 176-181.

18. Денисов, Е.Т. Новые эмпирические модели реакций радикального отрыва // Успехи химии. – 1997. – Т. 66. – № 10. – С. 953–971.
19. Luo, Yu-Ran. Handbook of bond dissociation energies in organic compounds. CRC PRESS, Boca Raton London New York Washington. 2003. – 380 p.
20. Carstensen, H.-H. Rate constants for the H abstraction from alkanes (R–H) by radicals: A systematic study on the impact of R and R' / H.-H. Carstensen, A.M. Dean, O. Deutschmann // Proceedings of the Combustion Institute. – 2007. – V. 31. – №1. – P. 149–157. doi: 10.1016/j.proci.2006.08.091.
21. Aguilera-Iparraguirre, J. Calculation of Reaction Rates for Hydrogen Abstraction by the Hydroperoxyl Radical from C1 through C4 Hydrocarbons / J. Aguilera-Iparraguirre, H.J. Curran, W. Klopper J. M. Simmie // Third European Combustion Meeting ECM 2007. – 2007. – P. 1–6.
22. Пучков С.В. Состав продуктов инициированного азодиизобутиронитрилом окисления 2-бутанола / С.В. Пучков, Ю.В. Непомнящих // Вестник КузГТУ. - 2016. - №4. - С. 100-107.

REFERENCES

1. Zheng, J. Kinetics of the Hydrogen Abstraction Reaction from 2-Butanol by OH Radical / J. Zheng, G.A. Oyedepo, D.G. Truhlar // Journal of Physical Chemistry A. –2015. – V. 119. – № 50, – P. 12182-12192. doi: 10.1021/acs.jpca.5b06121.
2. Ghiaci, P. 2-Butanol and Butanone Production in *Saccharomyces cerevisiae* through Combination of a B12 Dependent Dehydratase and a Secondary Alcohol Dehydrogenase Using a TEV-Based Expression System / P. Ghiaci, J. Norbeck, C. Larsson // PloS One [Электронный ресурс]. – 2014. – V.9. – № 7. Режим доступа: <https://doi.org/10.1371/journal.pone.0102774>.
3. 2-Butanol as a Possible Fuel Component for Gasoline Fuels for the Existing Fleet / R. Reimschuessel [and ets]. – MTZ Worldwide, 2019. – V. 80. – P. 54–59. doi:10.1007/s38313-019-0088-y.
4. Bøddeker, K.W. Pervaporation of isomeric butanols / K.W. Bøddeker, G. Bengtson, H. Pingel // Journal of Membrane Science. – 1990. – V. 54. – №1-2. – P. 1–12. doi: org/10.1016/S0376-7388(00)82066-9.
5. Moss, J.T. An experimental and kinetic modelling study of the oxidation of the four isomers of butanol / J.T. Moss [and ets] // Journal of Physical Chemistry A, American Chemical Society. – 2008. V. 112. – P.10843-10855. doi: org/10.1021/jp806464p.
6. Zhang, Y. Oxidation of 1-butanol and a mixture of n-heptane/1-butanol in a motored engine / Y. Zhang, A.L. Boehman // Combustion and Flame. – 2010. – V. 157. – № 10. – P. 1816-1824. doi: 10.1016/j.combustflame.2010.04.017.
7. Experimental and modeling study of n-butanol oxidation at high temperature / J. Zhang [and ets]. – Energy Fuel, 2012. – V. 26. – № 6. – P. 3368–3380. doi: 10.1021/ef3005042.
8. Nigam, P.S. Production of liquid biofuels from renewable resources / P.S. Nigam, A. Singh // Progress in Energy and Combustion Science. – 2011. – V. 37. – P. 52-68. doi: org/10.1016/j.peccs.2010.01.003.
9. Tarasov, V.I. Butanol – biotoplivo novogo pokoleniya / V.I. Tarasov, V.M. Bi-ryukov, V.K. Popov // EHnergiya: ehkonomika, tekhnika, ehkologiya. – 2009. – №11. –S. 44–50.
10. Wang, Y. Enhancing bio-butanol production from biomass of *Chlorella vulgaris* JSC-6 with sequential alkali pretreatment and acid hydrolysis / Y. Wang [and ets] // Biore-source Technology. – 2016. – V. 200. – P. 557-564. doi: 10.1016/j.biortech.2015.10.056.
11. Danilov, A.M. Prisdki i dobavki. Uluchshenie ehkologicheskikh harakteristik nefryan-yh topliv. – M.: Himiya. 1996. – 232s.
12. Cygankov, D.V. Oksigenatnye dobavki k avtomobil'nym benzinam / D.V. Cy-gankov, A.M. Miroshnikov // Saarbrücken : LAP LAMBERT. 2013. – 140 c.
13. Hamidullin, R.F. Oksigenatnye dobavki k benzinovym frakciyam, povyshayushchie oktanovye chisla motornyh topliv / R.F. Hamidullin i dr. // Vestnik Kazanskogo tekhnologicheskogo universiteta. – 2014. – T.17. – № 21. – S. 295.
14. Dayma, G. Experimental and Kinetic Modeling Study of the Oxidation of Methyl Hexanoate / G. Dayma, S. Gaíl, P. Dagaut // Energy and Fuels – 2008. – V. 22. № 3. – 1469–1479. doi: org/10.1021/ef700695j.
15. Black, G. Barrier heights for H-atom abstraction by HO₂ from n-butanol—A simple yet exacting test for model chemistries? / G. Black, J. M. Simmie // Journal of Computational Chemistry. – 2010. – V. 31. – № 6. –

P. 1236–1248. doi: org/10.1002/jcc.21410.

16.Denisov, E.T. Oxidation and antioxidants in organic chemistry and biology / E.T. Den-ISOV, I.B. Afanas'ev. – Boca Raton (FL): Taylor and Francis, 2005. – 981 p.

17.Puchkov, S.V. Ocenka ehnergij razryva CH-svyazej 2-butanola kvantovo-himicheskimi metodami / S.V. Puchkov, YU.V. Nepomnyashchih // Vestnik KuzGTU. - 2017. - №4. - С. 176-181.

18.Denisov, E.T. New empirical models of radical abstraction reactions / Russian Chemi-cal Reviews– 1997. – V. 66. – № 10. – 859–876. doi: org/10.1070/RC1997v066n10ABEH000364.

19.Luo, Yu-Ran. Handbook of bond dissociation energies in organic compounds. CRC PRESS, Boca Raton London New York Washington. 2003. – 380 p.

20.Carstensen, H.-H. Rate constants for the H abstraction from alkanes (R–H) by radicals: A systematic study on the impact of R and R' / H.-H. Carstensen, A.M. Dean, O. Deutschmann // Proceedings of the Combustion Institute. – 2007. – V. 31. – №1. – P. 149–157. doi: 10.1016/j.proci.2006.08.091.

21.Aguilera-Iparraguirre, J. Calculation of Reaction Rates for Hydrogen Abstraction by the Hydroperoxyl Radical from C1 through C4 Hydrocarbons / J. Aguilera-Iparraguirre, H.J. Curran, W. Klopper J. M. Simmie // Third European Combustion Meeting ECM 2007. – 2007. – P. 1–6.

22.Puchkov S.V. Sostav produktov inicirovannogo azodiizobutironitriolom okisleniya 2-butanola / S.V. Puchkov, YU.V. Nepomnyashchih // Vestnik KuzGTU. - 2016. - №4. - С. 100-107.

Поступило в редакцию 18.12.2019

Received 18 December 2019