

А. А. ДОБРИНСКАЯ и М. Б. НЕЙМАН

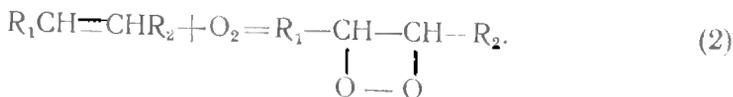
МЕХАНИЗМ ОКИСЛЕНИЯ ОЛЕФИНОВ В ГАЗОВОЙ ФАЗЕ

(Представлено академиком Н. Н. Семеновым 23 VIII 1947)

Согласно теории А. Н. Баха (1), первым продуктом окисления углеводородов являются перекиси. Большинство исследователей (2,3) считает, что при окислении парафинов образуются гидроперекиси алкилов по уравнению:



При окислении олефинов, согласно Рихе (4), Эгертону (5) и другим авторам, кислород присоединяется по двойной связи, причем образуются перекиси олефинов:



В результате исследования перекисей, полученных при медленном окислении некоторых цикленов в жидкой фазе, было обнаружено, что **кислород может присоединяться к молекуле, оставляя нетронутой двойную связь (6-8).**

Можно было думать, что в случае окисления олефинов при более высоких температурах в газовой фазе кислород также может присоединяться не по двойной связи. При окислении, например, бутена-2 должна была бы образоваться гидроперекись по уравнению:



Настоящая работа была предпринята для выяснения правильности этой гипотезы, что представляет интерес для теории окисления углеводородов и для понимания механизма предпламенных процессов, происходящих в топливо-воздушной смеси в цилиндре двигателя внутреннего сгорания.

Методика работы. В качестве объекта исследования мы выбрали бутен-2. Этот углеводород в эквимолекулярной смеси с кислородом в области температур 300—400°С после более или менее длинного периода индукции образует холодное пламя. Кинетику окисления бутена-2 мы исследовали методом впуска заранее приготовленной смеси в вакуированный кварцевый сосуд, нагретый до требуемой температуры. Во время периода индукции холодного пламени давление в реакционном сосуде оставалось практически постоянным и глубина превращения бутена не превышала 1—2%. Реакционный сосуд при помощи крана можно было в любой момент времени соединить с большой вакуированной колбой и выпустить в нее реагирующую смесь. При этом давление падало до 10—20 мм и реакция прекращалась. Продукты реакции вымораживались в ловушке, охлаждаемой до —180°С, причем кислород откачивался. Далее продукты реакции струей водорода переводились в стеклянные электролитические сосуды, и содержание в них органических перекисей и альдегидов определялось полярографическим методом, как описано в (10-13).

Применявшаяся нами методика кинетических измерений лишь несущественных деталях отличалась от описанной в (14).

Результаты эксперимента. Как показали наши опыты, период индукции холодного пламени бутена-2 сокращается по мере повышения давления и температуры по закону

$$\tau(p - p_0)^{2,1} e^{-19500/T} = \text{const.} \quad (4)$$

Здесь p_0 — минимальное давление смеси, при котором образуется холодное пламя. При более низких давлениях идет лишь медленная окислительная реакция.

Все описанные ниже опыты производились со смесью $C_4H_8 + O_2$ внутри области холодного пламени в интервале температур 290—330°C и при давлениях от 290 до 330 мм.

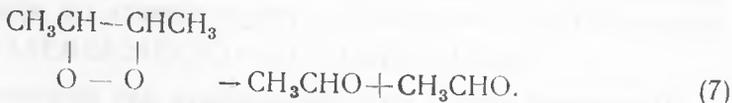
Ряд поставленных нами опытов показал, что во время периода индукции холодного пламени бутена-2 в смеси накапливаются органические перекиси и альдегиды. Органические перекиси восстанавливались на ртутном капельном катоде на фоне 0,01 N HCl при -0,6 V. Альдегиды восстанавливались на фоне 0,1 N LiOH при -1,8 V. Кинетика накопления этих продуктов удовлетворительно описывается уравнениями:

$$\text{Per} = Ae^{\varphi_1 t}, \quad \text{Ald} = Be^{\varphi_2 t}, \quad (5)$$

которые вытекают из цепной теории окисления углеводов во время периода индукции холодного пламени (14). По данным наших опытов,

$$\varphi_1 = 1,16 \cdot 10^5 \cdot e^{-8000/T}, \quad \varphi_2 = 7,28 \cdot 10^{10} e^{-20000/T}. \quad (6)$$

Следует отметить, что температурный коэффициент в формулах (6) и (4) имеет практически одно и то же значение. Это заставляет думать, что накаплиющийся во время периода индукции альдегид принимает существенное участие в развитии цепной реакции. Весьма вероятно, что этот альдегид является ацетальдегидом, образующимся при распаде перекиси бутена-2 по схеме:



Кроме волн перекиси, мы наблюдали на всех полярограммах, снятых на фоне 0,01 N HCl, еще одну волну, лежащую при -1,0 V. Как показали специальные опыты, вещество, образующее эту волну, не реагирует с HJ и, следовательно, не является перекисью. Мы предположили, что полярографическая волна при -1,0 V вызывается электровосстановлением непердельного альдегида.

Как было показано одним из авторов (15), непердельные альдегиды существуют в кислых и щелочных растворах в двух различных формах α и β , причем α -форма восстанавливается около -1,0 V, а β -форма около -1,7 V. В буферных растворах можно наблюдать равновесие между α - и β -формами, зависящее от pH и описываемое уравнением:

$$\frac{\alpha}{\beta[H^+]^2} = K. \quad (8)$$

В табл. 1 сопоставлены константы равновесия α - и β -форм нескольких непердельных альдегидов по данным цитированной работы.

Для проверки нашей гипотезы мы сняли ряд полярограмм конденсата, полученного при окислении бутена-2, на фоне ацетатных буферных растворов при различных концентрациях водородных ионов. В полном соответствии с опытами, описанными в (15), в кислых растворах наблюдалась волна при -1,4 V, а в щелочных при -1,8 V. В области

Константы равновесия при 17°С

водородных показателей от 5 до 6 на полярограммах наблюдалось 2 волны α - и β -форм непердельного альдегида. Отношение высот волн α - и β -форм сильно зависит от рН раствора. На рис. 1 для примера мы приводим две полярограммы, снятых при рН=5,55 и рН=5,79. Данные, необходимые для расчета константы равновесия α - и β -форм непердельного альдегида, образующегося при окислении бутена-2, приведены в табл. 2. Расчет производился по формуле (9).

Как видно из табл. 2, константа равновесия α - и β -форм альдегида, получающегося при окислении бутена-2, равна 9,1, что практически совпадает с константой равновесия кротонового альдегида (см. табл. 1).

В табл. 3 сопоставлены полярографические характеристики акролеина и кротонового альдегида по данным (15) с характеристиками альдегида, полученного при окислении бутена-2 в настоящей работе.

Таблица 2

Расчет константы равновесия α - и β -форм при 17°С

рН	α	β	$ \ln \frac{\beta}{\alpha} \cdot 10^4$	$K \cdot 10^{-10}$	Среднее
5,55	21	30	2,82	8,8	9,1
5,79	10	41	1,62	9,3	

А л ь д е г и д	$K \cdot 10^{-10}$
$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{C} \begin{array}{l} \text{O} \\ \text{H} \end{array}$	6
$\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-\text{C} \begin{array}{l} \text{O} \\ \text{H} \end{array}$	9
$\text{CH}_3 \begin{array}{l} \diagdown \\ \text{C} \\ \diagup \\ \text{CH}_3 \end{array} = \text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{C} \begin{array}{l} \text{O} \\ \text{H} \end{array} \begin{array}{l} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{array}$ (цитраль)	33

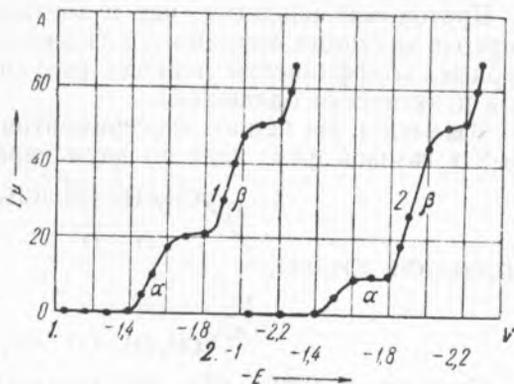


Рис. 1. Образцы полярограмм непердельного альдегида, образующегося при окислении бутена-2. Полярограммы сняты в буферных ацетатных растворах при рН=5,55 (кривая 1) и рН=5,79 (кривая 2)

Рассмотрение данных, приведенных в табл. 3, а также в табл. 1 и 2, позволяет утверждать, что при окислении бутена-2 в газовой фазе наряду с ацетальдегидом образуется кротоновый альдегид. Кротоновый альдегид на фоне 0,1 N LiOH дает волну, совпадающую с волной ацетальдегида. Зная высоту первой волны кротонового альдегида, образующейся в 0,01 N HCl, легко вычислить высоту второй волны кротонового альдегида и по разности определить высоту волны ацетальдегида в 0,1 N LiOH. Этот метод анализа, предложенный в (15), применялся нами в настоящей работе для расчета концентрации ацетальдегида и кротонового альдегида. Некоторые результаты наших анализов для примера приведены в табл. 4.

Из табл. 4 следует, что в условиях наших опытов скорость накопления ацетальдегида примерно в 3,5 раза превышает скорость накопления кротонового альдегида,

Таблица 3
Потенциалы электровосстановления непредельных альдегидов

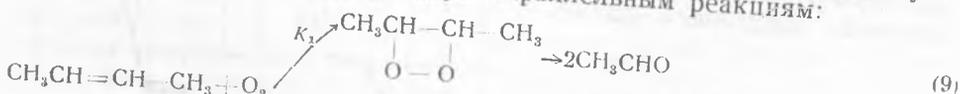
	Акролеин		Кротоновый альдегид		Непредельный альдегид при окислении бутена-2	
	0,09 N LiOH	0,09 N HCl	0,09 N LiOH	0,09 N HCl	0,1 N LiOH	0,01 N HCl
1-я волна	-1,2	-0,85	-1,3-1,4	-1,0	-1,4	-1,0
2-я волна	-1,6	-	-1,7-1,8	-	-1,8	-

Таблица 4
Кинетика накопления альдегидов при окислении бутена-2, $p=290$ мм

$T=320^{\circ}\text{C}$	t , сек.	20	30	40	средн. 3,4
	CH_3CHO , мм	2,1	4,0	5,65	
$\text{C}_4\text{H}_6\text{O}$, мм	0,27	0,6	0,92		
$\text{CH}_3\text{CHO}/\text{C}_4\text{H}_6\text{O}$	3,9	3,3	3,1		
$T=330^{\circ}\text{C}$	t , сек.	13	17	23	средн. 3,5
CH_3CHO , мм	2,36	3,93	6,23	28	
$\text{C}_4\text{H}_6\text{O}$, мм	0,33	0,505	1,0	10,8	
$\text{CH}_3\text{CHO}/\text{C}_4\text{H}_6\text{O}$	3,6	3,9	3,1	1,58	
				3,4	

Кротоновый альдегид, как и ацетальдегид, накапливается во время периода индукции холодного пламени по закону (6), причем температурные коэффициенты периода индукции и факторов φ для альдегидов практически одинаковы.

Выводы. Из наших экспериментов следует, что окисление бутена-2 в газовой фазе идет по двум параллельным реакциям:



Скорость реакции (9) приблизительно в 3,5 раза превышает скорость реакции (10). Перекиси, образующиеся при этих реакциях, практически одинаково катализируют окисление бутена, в результате чего температурные коэффициенты периода индукции холодного пламени и факторов автокатализа φ для ацетальдегида и кротонического альдегида имеют одну и ту же величину.

Институт химической физики Академии Наук СССР
и Научно-исследовательский институт химии
при Горьковском государственном университете

Поступило
23 VIII 1947

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ А. Н. Бах, ЖРФХО, **24**, 373 (1897). ² Р. Mondain-Mouvalet В. Quantin, Ann. de Chimie, **15**, 307 (1931). ³ К. И. Иванов и В. К. Савинова, ЖПХ, **8**, 64 (1935). ⁴ А. Rieche, Alkylperoxide und Ozonide, Dresden und Leipzig, 1931. ⁵ A. Egerton, F. L. Smith and A. R. Ubbelohde, Phil. Trans., **234**, 488 (1935). ⁶ Н. Носк и О. Schrader, Naturwiss., **24**, 159 (1936). ⁷ Н. Д. Зелинский и П. П. Борисов, Ber., **63**, 2362 (1930). ⁸ A. Guillemontant, C. R., **200**, 1416 (1935). ⁹ A. Guillemontant, C. R., **201**, 904 (1935). ¹⁰ М. Б. Нейман, М. И. Гербер и А. А. Добринская, Тр. конфер. по аналит. хим., **2**, М. (1943). ¹¹ А. А. Добринская и М. Б. Нейман, Зав. лабор., **8**, 280 (1939). ¹² М. И. Гербер и М. Б. Нейман, Журн. аналит. хим., **1**, 211 (1946). ¹³ С. С. Поляк и В. Я. Штерн, ЖОХ, **10**, 21 (1940). ¹⁴ А. Добринская, В. Гнубкин и М. Нейман, Механизм окисления бутана, М., 1939. ¹⁵ М. И. Гербер и М. Б. Нейман, Журн. аналит. хим., **2**, 135 (1947).