

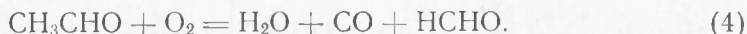
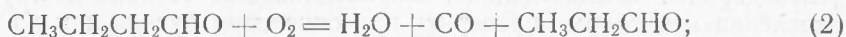
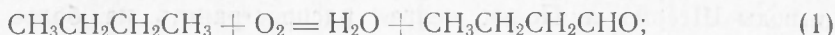
ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

М. Б. НЕЙМАН и Г. И. ФЕКЛИСОВ

ИССЛЕДОВАНИЕ ОКИСЛЕНИЯ 1-C¹⁴-БУТАНА И ТЕОРИЯ
ДЕСТРУКТИВНОГО ОКИСЛЕНИЯ

(Представлено академиком Н. Н. Семеновым 22 IV 1953)

В течение последних 25 лет теория деструктивного окисления углеводородов, выдвинутая Попом, Дисктра и Эдгаром (¹), широко использовалась рядом авторов (²⁻⁴). Согласно упомянутой теории, молекула углеводорода нормального строения начинает окисляться с конца с образованием альдегида. Этот альдегид реагирует с кислородом, причем в результате отщепления СО и Н₂О образуется альдегид с более короткой углеродной цепью. В соответствии с этим представлением молекула бутана должна окисляться следующим образом.



В случае справедливости теории деструктивного окисления формальдегид может образоваться только из крайнего атома углеродной цепи молекулы.

Проверку теории деструктивного окисления можно произвести, воспользовавшись методом меченых атомов. Для этой цели можно просинтезировать 1-C¹⁴-бутан и подвергнуть его окислению. Выделив из продуктов реакции формальдегид и определив его удельную активность, можно сделать заключение о том, насколько в этом случае оправдывается теория деструктивного окисления. Если в соответствии с этой теорией формальдегид образуется только из конечных атомов углеродной цепи, то его активность должна быть в 2 раза ниже, чем активность меченого атома углерода в молекуле 1-C¹⁴-бутана. Как известно, бутан-кислородные смеси в области температур 290—400° могут претерпевать либо медленное либо холоднопламенное окисление. В литературе имеются противоречивые данные о роли холодного пламени в образовании альдегидов при окислении углеводородов. М. Б. Нейман с сотрудниками считают, что значительная часть альдегидов образуется в холодном пламени. В. Я. Штерн и С. С. Поляк, основываясь на своей работе по окислению пропилена, полагают, что холоднопламенная вспышка потеряла значение центральной стадии всего процесса окисления (⁵).

Для выяснения этого вопроса мы произвели ряд опытов с эквимолекулярной смесью С₄Н₁₀ + О₂. Найденная нами область холодного пламени изображена на рис. 1. Кинетические кривые внутри области холодного пламени характеризуются хорошо выраженным периодом ин-

дукции τ , сокращающимся при повышении температуры и давления по закону

$$\tau(P-P_0)^{1,2}e^{-22000/T} = \text{const.} \quad (5)$$

Одна из кинетических кривых, снятая при $P = 220$ мм и $T = 306^\circ$ (точка 1 на рис. 1), изображена на рис. 2 (кривая 1). В этом случае $\tau = 80$ сек. По окончании периода индукции на протяжении 15 сек. одно за другим возникают три холодных пламени. После этого наблюдается

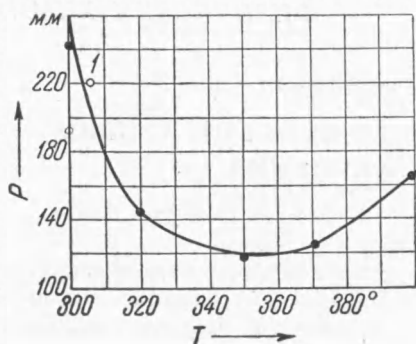
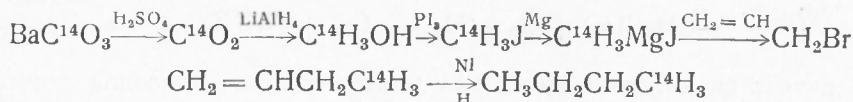


Рис. 1. Область холодного пламени для смеси $C_4H_{10} + O_2$ в стеклянном сосуде диаметром 30 мм

Таким образом, наши опыты с полной очевидностью показали, что выводы Штерна и Поляк нельзя распространять на более сложные углеводороды. Следовательно, справедливость теории деструктивного окисления необходимо проверить при окислении бутана как до холодного пламени, так и во время его прохождения.

Для намеченных опытов мы просинтезировали 1- C^{14} -бутан по схеме:



Опыты по окислению бутана проводились статическим методом на установке, описанной в работе (7). Выпускаемые в определенный момент времени продукты реакции конденсировались в ловушке, охлаждаемой жидким азотом. CO окислялась пятиокисью иода до CO_2 , которая переводилась в $BaCO_3$. После накопления в ловушке достаточного количества продуктов, для чего требовалось от 30 до 70 опытов, температура ловушки постепенно поднималась. Выделяющийся CO_2 поглощался $Ba(OH)_2$, причем образовывался $BaCO_3$. Альдегиды, содержащиеся в конденсате, переводились в димедоновые производные путем нагревания конденсата с раствором димедона в присутствии H_2SO_4 . При этом образуется энольное соединение формальдегида и «ангидридное» соединение ацетальдегида. Для

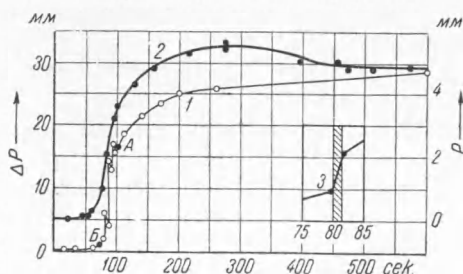


Рис. 2. Прирост давления (1) и накопление высших альдегидов при окислении бутана (2). Кривая (3) показывает в большом масштабе возрастание концентрации высших альдегидов в первом холодном пламени (время распространения холодного пламени отмечено штриховкой)

разделения альдегидов мы использовали способность энольного произ-

водного растворяться в щелочах. После 2—3-кратной перекристаллизации димедонаты альдегидов наносились на алюминиевые диски так же, как и образцы BaCO_3 , и их активность определялась на торцовом счетчике.

Такие опыты были произведены с отбором проб после холодного пламени (точка А на рис. 2) и до холодного пламени (точка Б на рис. 2). Результаты определения активности исходного бутана и ряда

Таблица 1

Удельные активности бутана и продуктов его холоднотламенного окисления

Вещество	Вес осадка, мг	Активность осадка, $\frac{\text{ИМП}}{\text{мин}}$	Уд. активн. осадка,	Уд. активн. осадка на BaCO_3 ,	Средн. уд. активн. на 1 атом. $\frac{\text{ИМП}}{\text{мин}} \cdot \frac{\pi}{2} \text{ см}^2$
			$\frac{\text{ИМП}}{\text{мин}} \cdot \frac{\pi}{2} \text{ см}^2$	$\frac{\text{ИМП}}{\text{мин}} \cdot \frac{\pi}{2} \text{ см}^2$	
C_4H_{10}	5,9	198±4	87	87	354
	3,3	142±5	90	90	
	6,4	213±5	89	89	
	4,0	143±3	88	88	
$\text{CH}_3\text{C}_2\text{H}_5$	10,6	265±6	90	131	144
	13,8	320±6	100	146	
	15,9	320±6	100	146	
	11,8	300±6	100	146	
	8,7	270±6	100	146	
	12,4	296±6	100	146	
HC_2H_5	20,0	177±5	52	77	79
	21,6	187±5	54	80	
	14,2	172±5	53	79	
	15,1	175±5	54	80	
	7,1	128±4	52	77	
	9,4	150±3	53	79	
CO	11,3	209±5	68	68	66
	9,2	188±5	68	68	
	7,9	170±5	66	66	
	8,3	178±5	67	67	
	6,3	150±5	64	64	
	5,5	138±5	64	64	
CO_2	3,0	59±2	40	40	40
	3,7	68±2	40	40	
	5,8	99±2	44	44	
	2,6	50±2	38	38	
	2,4	48±2	38	38	

Таблица 2

Удельные активности бутана и продуктов его окисления в периоде индукции

	C_4H_{10}	HC_2H_5	CO	CO_2
Средн. уд. активность осадка на BaCO_3 , $\frac{\text{ИМП}}{\text{мин}} \cdot \frac{\pi}{2} \text{ см}^2$	89	71	61	44
Средн. уд. активность на 1 атом, $\frac{\text{ИМП}}{\text{мин}} \cdot \frac{\pi}{2} \text{ см}^2$	356	71	61	44

продуктов окисления в точке А приведены в табл. 1. Из рассмотренной таблицы видно, что отклонения от средних значений обычно не превышают 3%. Опыты по определению активности продуктов, отобранных в точке В (рис. 2), характеризуются примерно такой же точностью. В табл. 2 для экономии места приведены лишь средние величины.

На основании полученных данных мы вычислили относительные удельные активности продуктов окисления, а также вероятность их образования из различных атомов углеродной цепи молекулы бутана. Результаты вычислений сопоставлены в табл. 3.

Как видно из рассмотрения последней строки табл. 3, формальдегид получается не только из крайних атомов углеродной цепочки молекулы бутана, но и из средних, причем даже в больших количествах. Аналогичные результаты были получены для ацетальдегида, 82% которого получается из крайних и 18% из средних атомов углеродной цепочки бутана. Описанные опыты показывают, что теория деструктивного окисления неприменима к окислению бутана и, повидимому, к окислению других углеводородов.

Полученные нами данные по определению активности CO и CO₂ показывают, что активности этих соединений резко различаются и что, следовательно, CO₂ получается не только в результате окисления CO.

Институт химической физики
Академии наук СССР

Поступило
22 IV 1953

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ J. C. Pore, F. J. Dykstra, G. Edgar, J. Am. Chem. Soc., **51**, 1875, 2203, 2213 (1929). ² С. С. Наметкин, Химия нефти, 1939. ³ М. Б. Нейман, Е. А. Андреев, Б. В. Айвазов, Химия твердого топлива, **8**, 78 (1937). ⁴ H. C. Bailey, R. G. W. Norrish, Proc. Roy. Soc., **212**, 311 (1952). ⁵ В. Я. Штерн, С. С. Поляк, ДАН, **65**, 311 (1949). ⁶ М. Б. Нейман, А. А. Добринская, В. И. Гнубкин, Механизм образования холодного пламени бутана, М., 1940. ⁷ М. Б. Нейман, Г. И. Феклисов, ДАН, **90**, 583 (1953).

Таблица 3

Вероятность образования продуктов окисления из различных атомов углеродной цепи бутана

Соединения	После холодного пламени			До холодного пламени		
	относит. уд. активность, %	вероятность образ.		относит. уд. активность, %	вероятность образ.	
		из 1-го атома	из 2-го атома		из 1-го атома	из 2-го атома
CO	19	19	31	17	17	33
CO ₂	11	11	39	12	12	38
HCHO	22	22	28	20	20	30