КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 541.123.13

АНАЛИЗ ПРОДУКТОВ ОКИСЛЕНИЯ ПРОПАНА В ОБЛАСТИ
ОТРИЦАТЕЛЬНОГО ТЕМПЕРАТУРНОГО КОЭФФИЦИЕНТА
МАКСИМАЛЬНОЙ СКОРОСТИ РЕАКЦИИ

Е. А. ПОЛАДЯН, Г. Л. ГРИГОРЯН и А. А. МАНТАШЯН

Лаборатория химической физики АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 5 V 1974

Природа ряда интересных явлений, сопровождающих окисление углеводородов, таких как холодные пламена, отрицательный температурный коэффициент максимальной скорости (отк) в определенном интервале температур и другие, может быть разгадана с установлением детального химического механизма реакции. В свою очередь для химической конкретизации механизма необходимо обнаружить все промежуточные продукты реакции и изучить кинетику накопления их при различных условиях.

В работе поставлена задача провести наиболее полный анализ продуктов реакции окисления пропана в области отк максимальной скорости реакции.

Наиболее обстоятельный анализ продуктов данной реакции проведен ранее Штерном с сотрудниками [1] при 280 и 350° для смесей $C_3H_8 + O_2$ и $2C_3H_8 + O_2$. Ими изучен также состав продуктов после окончания реакции для тех же смесей при температурах: 285, 300, 370, 420 и 465°. Применение современного высокочувствительного хроматографического анализа и других физико-химических методов позволило нам обнаружить ряд новых продуктов в ходе окисления пропана в области отк. Ими являются ацетон, пропионовый альдегид, окись пропилена, пропиловый, изопропиловый, бутиловый, изобутиловый спирты, этан и бутены. Хроматографически также удалось разделить и идентифицировать муравьиную, уксусную, пропионовую, масляную и изомаляную кислоты, которые ранее были определены методом титрования как сумма кислот. Кроме того, хроматографически определено количество воды, образующейся в ходе реакции.

В таблице приводятся результаты анализа продуктов и реагентов при достижении максимальной скорости реакции для смеси $C_3H_8 + O_2$ при различных температурах в области отк.

Опыты проводились на статической вакуумной установке при 350, 375, 390 и 415° в цилиндрическом кварцевом реакторе ($d=6,9$ см, $l=30$ см). Состав реагирующей смеси $C_3H_8:O_2=1:1$. Исходное давление в реакторе при всех температурах составляло 250 тор. Изменение давления в реакторе по ходу реакции фиксировалось стеклянным мембранным манометром. Для автоматического измерения давления к реактору был присоединен специальный датчик.

Анализ продуктов и исходных веществ производился как путем отбора реагирующей смеси непосредственно из зоны реакции при различных временах контакта, так и путем выбрасывания реагирующей смеси на разных стадиях превращения в ловушки, погруженные в жидкий азот. С целью отбора реагирующей смеси из зоны реакции реактор был снабжен отростком, на конце которого с помощью зажима плотно держалась силиконовая резинка. Через этот отросток шприцем вытягивалась проба объемом 0,5 мл и вводилась в заранее отградуированную колонку хроматографа. Шприц предварительно подогревался до 65° с тем, чтобы избежать конденсации на его поверхности продуктов реакции. Во всех опытах обеспечивалась герметичность шприца и реактора. Опыты показали, что при низких температурах (<350°) образуются незначительные количества перкислот. Органические перекиси не обнаруживаются. При высоких температурах наряду с приведенными в таблице продуктами образуются также малые количества бутенов.

Анализ продуктов и реагентов производился как хроматографическим, так и фотоэлектроколориметрическим методом.

Метан, этан, этилен, пропан, пропилен определялись на колонке длиной 3,6 м, диаметром 6 мм, наполненной силикагелем. Температура колонки 125°. Скорость газа-носителя—гелия 30 см³/мин, скорость водорода 30 см³/мин, скорость воздуха 200 см³/мин. Детектор пламенно-ионизационный. CO₂ анализировался на той же колонке. Детектором в этом случае служил катарометр.

Ацетальдегид, окись пропилена, ацетон, пропионовый альдегид, метиловый, этиловый, изопропиловый спирты разделялись на колонке, заполненной полисорбом, на поверхности которого осаждены 5% твина-60 и 2% от твина азе- кислоты [2]. Длина колонки 2,4 м, $d=6$ мм, $T_{кол.} = 65^\circ$. Детектор пламенно-ионизационный. Скорость газа-носителя—гелия 30 см³/мин, $V_{H_2} = 30$ см³/мин, $V_{воздух} = 200$ см³/мин.

Анализ высших спиртов производился на той же колонке при $T_{кол.} = 125^\circ$.

Водород, кислород, окись углерода разделялись на колонке, заполненной молекулярными ситами 5 А., $l_{кол.}=3$ м, $d=4$ мм, $T_{кол.}=125^\circ$. Детектор—катарометр, газ-носитель—аргон, скорость—30 см³/мин.

Разделение воды и кислот производилось на стеклянной колонке, заполненной полисорбом, обработанным твином-60 и 2% от твина азе- кислоты. Детектор—катарометр. Скорость газа-носителя—гелия 30

Таблица

Состав смеси в момент достижения максимальной скорости реакции для смеси $C_3H_8:O_2 = 1:1$
при различных температурах, $P_{реакт.} = 250 \text{ тор}$

T, °C	П р о д у к т, тор																										
	C_3H_8	O_2	C_3H_6	C_2H_4	C_2H_2	CH_4	H_2	H_2O_2	CH_2O	CH_3CHO	проп. амид.	ацетон	окис проп.	CH_3OH	C_2H_5OH	проп. сп.	изопр. сп.	бут. сп.	мур. к-та	изобут. сп.	укс. к-та	проп. к-та	масл. к-та	изомас. к-та	CO	CO_2	H_2O
350	55	3	15	4	0,5	2,2	0,2	3,5	2,8	3,2	0,2	0,4	~0,4	6,4	0,3	0,1	0,1	0,04	0,3	1,7	0,6	0,1	следы		25	3	30
375	62	17	13	5,6	1,1	3,5	0,8	5	3	2,5	—	0,3	~0,3	6	—	0,7	0,4	—	0,3	2,2	0,3	0,1	.	.	35	3	35
390	70	10	16	9	2,5	5	1	5,2	2,5	3	—	0,5	~0,4	7	—	0,6	1,2	—	0,4	1,5	0,3	—	.	.	40	4	35
415	65	2	18	14	4,1	6,5	2	5,5	1,8	2,5	—	0,7	~0,6	5	—	—	—	—	0,5	1	0,3	0,05	.	.	30	4	35

см³/мин. Анализ воды производился непосредственно из зоны реакции. Температура колонки при разделении воды 110°, кислот—140°.

При анализе кислот в колонку вводилась проба объемом 1 см³.

Бутены разделялись на колонке ($l = 2$ м, $d = 4$ мм), заполненной хромосорбом P , на котором осаждено силиконовое масло (10%). Детектор — пламенно-ионизационный. $V_{He} = 30$ см³/мин, $V_{возд.} = 200$ см³/мин, $V_{H_2} = 30$ см³/мин.

H₂O₂ и СН₂О определялись фотоколориметрически, H₂O₂—с применением титанового реактива, СН₂О—с использованием хромотроновой кислоты.

Подробное исследование кинетических закономерностей накопления всех продуктов реакции будет предметом дальнейших наших исследований.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. В. Я. Штерн, Сб. «Цепные реакции окисления углеводородов в газовой фазе», Изд. АН СССР, 1955.
2. Р. В. Паронян, В. К. Саркисян, ЖАХ, 19, 604 (1974).