ՀԱՅԿԱԿԱՆ ՔԻՄԻԱԿԱՆ ԱՄՍԱԳԻՐ
АРМЯНСКИЙ ХИМИЧЕСКИЙ ЖУРНАЛ
XXX, № 3, 1977

ОБЩАЯ И ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 541.124

НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОЕ ХОЛОДНОПЛАМЕННОЕ ОКИСЛЕНИЕ АЦЕТАЛЬДЕГИДА

О ПРИРОДЕ ХОЛОДНЫХ ПЛАМЕН, ВОЗНИКАЮЩИХ ПРИ НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОМ ОКИСЛЕНИИ АЦЕТАЛЬДЕГИДА В РЕАКТОРАХ, ОБРАБОТАННЫХ KCl

Г. К. АРЦРУНИ, М. А. БЕЙБУТЯН и А. Б. НАЛБАНДЯН

Институт химической физики АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 7 VII 1976

Изучены некоторые физические закономерности, связанные с возникновением явления холодных пламен при низкотемпературном (ниже 120°) окислении ацетальдегида в реакторах, обработанных хлористым калием.

Показано, что возникновение холодных пламен предшествует повышению температуры в реакционной смеси. Сделан вывод, что это явление, по всей вероятности, является следствием вырожденно-разветвленной цепной реакции.

Рис. 2, библ. ссылок 8.

В работе [1] при изучении цепной разветвленной реакции ацетальдегида с кислородом показано, что в реакторе, обработанном KCl, при 120° наблюдаются пульсации давления, напоминающие холодные пламена, обычно появляющиеся в реакторе, обработанном реакцией при 180—200°. Авторы предполагают, что эти пульсации, возможно, связаны с локальным выделением тепла в результате гетерогенного молекулярного распада надуксусной кислоты—главного промежуточного продукта окисления.

Исследованиями [2—7] установлено, что надуксусная кислота при низких температурах на любых поверхностях распадается по радикальному механизму. Образующиеся радикалы частично переходят с поверхности в объем и становятся причиной разветвления цепи. Показано, что на поверхностях, обработанных солями, скорость гетерогенного радикального распада заметно выше, чем в реакторах, обработанных реакцией. Выдвинуто предположение, что образование холодного пламени при 120° в реакторе, обработанном KCl, связано, скорее всего, с воздействием на реакцию больших количеств радикалов, переходящих в объем.

Цель настоящей работы—изучение явления холодных пламен при низкотемпературном окислении ацетальдегида в реакторах, обработанных хлористым калием.

Исследования были начаты с изучения физических явлений, сопровождающих реакцию окисления ацетальдегида при низких температурах: светового эффекта, изменения температуры и давления.

Опыты проводились в статике, на вакуумной установке в пирексовом реакторе ($l = 30$ *см*, $d = 4$ *см*), обработанном 10% раствором KCl, при 120°, $P_{общ.} = 300$ *тор*, $CH_3CHO : O_2 = 2 : 1$.

Конструкция печки давала возможность как визуального наблюдения за протеканием реакции, так и регистрации светового эффекта на люминесцентной установке с выходом к самописцу КСП-4 [9].

Изменение температуры в ходе реакции измерялось с помощью термопары хромель-алюмель (180 μ), помещенной непосредственно в зоне реакции и изолированной от среды тонким стеклянным капилляром. Разность потенциалов на концах термопары усиливалась микроамперметровольтметром Ф-116 и записывалась на КСП-4. За изменением давления в реакторе следили с помощью ртутного манометра, установленного на выходе реактора и откачиваемого независимым путем.

При вышеуказанных условиях в реакторе наблюдалась пульсация давления, сопровождаемая голубым свечением, характерным для холодных пламен. В зависимости от температуры и обработки реактора реакцией период индукции инициирования холодных пламен менялся от 15 до 140 сек., причем количество пульсов менялось с изменением S/V и обработки реакторов. При длительной обработке реактора (покрытого KCl) реакцией инициирование холодных пламен начиналось при более низких общих давлениях (210—240*тор*) и температурах (110—115°), чем в работе [1] (120° и 300 *тор*). Максимальный разогрев реакционной смеси в зависимости от первоначальной температуры реактора менялся от 13 до 17°.

На рис. 1 а, б, в приведены кинетические кривые изменения светового сигнала, давления и температуры.

Из рис. 1а видно, что световой эффект сопровождается появлением 1, 2 и 3 пиков, при этом по времени первые два световых пика совпадают с появлением пиков давления (в) и температуры (б).

Однако запись данных от датчиков о температурных изменениях и световых эффектах на разных самописцах затрудняла определение точного соотношения времен появления тепловых и световых сигналов. К тому же термопара обладала определенной инерционностью при непосредственной регистрации изменения температуры в конкретный момент процесса.

С целью точного сопоставления указанных времен самописцы КСП-4 на установках были заменены светолучевым осциллографом Н-115, позволяющим вести одновременную запись данных от датчи-

ков на одной и той же фотобумаге, а также дающим возможность визуального наблюдения за процессом. С целью устранения возможной инерционности термопары последняя была заменена практически безинерционной термопарой медь-константан толщиной в 30 μ, конец которой был помещен непосредственно в зону реакции.

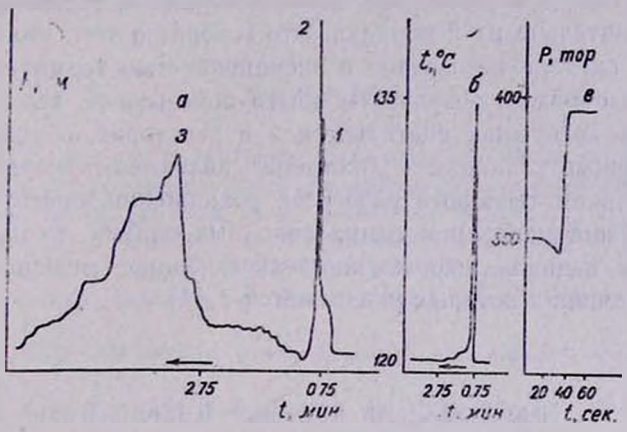

Рис. 1. Кинетика изменения: *а* — светового сигнала (W=30 *мм/мин*), *б* — температуры (W=10 *мм/мин*), *в* — давления.

Во избежание непосредственной рекомбинации активных частиц или возможного распада нейтральных молекул на поверхности кончика термопары она была пассивирована по методике [8].

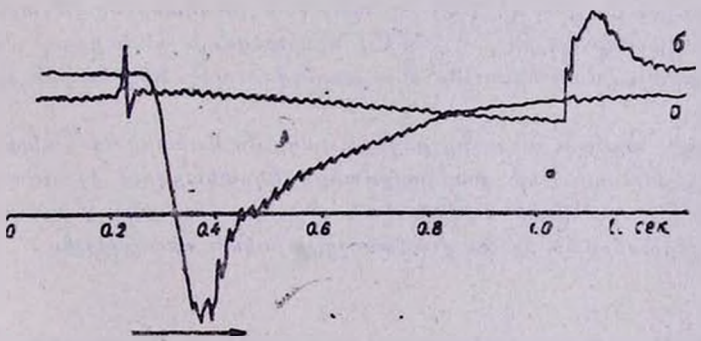

Рис. 2. Кинетика изменения: *а* — температуры ($W_{ленты}$ = 150 *мм/сек*), *б* — светового сигнала.

Полученные результаты приведены на рис. 2. Кривые а и б показывают изменение температуры и светового сигнала по ходу реакции, соответственно. Благодаря большой линейной скорости фотобумаги на светолучевом осциллографе (150 *мм/сек*) 1 и 2 пики рис. 1а достаточно четко разделились во времени. Видно, что первый световой сигнал опережает температурный на 0,08 сек., а температурный опережает второй световой пик на 0,88 сек., при этом второй световой пик не

сопровождается тепловым сигналом. Для выяснения вопроса о том, связано ли отмеченное первоначальное запаздывание во времени (0,08 сек.) температурного пика с инерционностью термопары был поставлен контрольный опыт с более инерционной термопарой хромель-алюмель (180 μ). Регистрация процесса производилась в идентичных условиях. При сравнении фотоснимков от записей обеих термопар выяснилось, что время между появлением первого светового сигнала и температурного пика увеличилось на 0,004 сек., т. е. стало равным 0,084 сек., в то время как по теплоемкостям термопары отличаются приблизительно на 2 порядка. Это говорит о том, что запаздывание теплового сигнала не связано с инерционностью термопары.

Таким образом, результаты опыта показывают, что при низкотемпературном окислении ацетальдегида в реакторах, обработанных KCl, инициированные холодные пламена являются, скорее причиной, чем следствием теплового разогрева реакционной смеси. Что касается характера инициирования самих холодных пламен, то они могут быть следствием цепных вырожденно-разветвленных реакций, о возможности протекания которых указывается в [4].

ԱՑԵՏԱԼԴԵՀԻԴԻ ՑԱԾՐՋԵՐՄԱՍՏԻՃԱՆԱՅԻՆ ՍԱՌԸԲՈՑԱՅԻՆ ՕՔՍԻԴԱՑՈՒՄԸ

KCl–ՈՎ ՄՇԱԿՎԱԾ ՌԵԱԿՏՈՐՆԵՐՈՒՄ ԱՑԵՏԱԼԴԵՀԻԴԻ ՑԱԾՐՋԵՐՄԱՍՏԻՃԱՆԱՅԻՆ ՕՔՍԻԴԱՑՄԱՆ ԺԱՄԱՆԱԿ ՍԱՌԸ ԲՈՑԵՐԻ ԵՐԵՎՈՒՅԹԻ ԱՌԱՋԱՑՄԱՆ ԲՆՈՒՅԹԻ ՄԱՍԻՆ

Դ. Կ. ԱՐՏՐՈՒՆԻ, Մ. Հ. ԲԵՅԲՈՒԹՅԱՆ և Ա. Բ. ՆԱԼԲԱՆԴՅԱՆ

Ուսումնասիրված են KCl-ով պատված ռեակտորներում ացետալդեհիդի ցածրջերմաստիճանային (<120°C) օքսիդացման ընթացքում ծագող սառը բոցերի առաջացման երևույթի հետ առընչվող որոշ ֆիզիկական օրինաչափություններ։

Ցույց է տրված, որ սառը բոցերի ծագումը նախորդում է ռեակցիոն խառնուրդի ջերմաստիճանի բարձրացմանը։ Եզրակացվում է, որ սառը բոցերի առաջացումը, ամենայն հավանականությամբ, հետևանք է խառնուրդում ընթացող վերասերված ճյուղավորման շղթայական ռեակցիայի։

LOW TEMPERATURE COLD FLAME OXIDATION OF ACETALDEHYDE

G. K. ARTSRUNY, M. H. BEYBUTIAN and A. B. NALBANDIAN

Certain physical regularities have been invsetigated connected with the phenomenon of cold-flame generation arising during the low-temperature oxidation of acetaldehyde (<120°C) in reactors coated with po-

tassium chloride. This cold-flame generation was shown to precede the temperature increase of the reaction mixture. It has been concluded that this phenomenon is probably the result of the degenerated branched chain reaction taking place in the mixture.

ЛИТЕРТУРА

1. *D. J. Bell, G. Skirrow, C. F. H. Tipper*, Combustion and Flame, 12, 6 (1968).
2. *Э. А. Оганесян, И. А. Варданян, А. Б. Налбандян*, ДАН ССР, 208, 394 (1973).
3. *Э. А. Оганесян, И. А. Варданян, А. Б. Налбандян*, ДАН СССР, 212, 153 (1973).
4. *Э. А. Оганесян, И. А. Варданян, А. Б. Налбандян*, ДАН СССР, 212, 406 (1973).
5. *Э. А. Оганесян, Р. В. Паронян, И. А. Варданян*, Арм. хим. ж., 27, 357 (1974).
6. *Э. А. Оганесян, И. В. Капанцян, И. А. Варданян, А. Б. Налбандян*, Кин. и кат., 17, 1, 165 (1976).
7. *Э. А. Оганесян И. А. Варданян, А. Б. Налбандян, Д. Ф. Гриффитс*, Арм. хим. ж., 28, 357 (1975).
8. *В. В. Азатян, А. А. Шавард, Б. Л. Гуссак, Е. И. Интезарова*, ДАН СССР, 224, 841 (1975).
9. *В. Я. Шляпинтох, О. Н. Карпухин, Л. М. Постников, И. В. Захаров, А. А. Вичутинский, В. Ф. Цепалов*, Хемилюминесцентные методы исследования медленных химических процессов, Изд. «Наука», 1966, стр. 247.