

ОБЩАЯ И ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 541.126+542.943

ВЛИЯНИЕ АЦЕТАЛЬДЕГИДА НА СТАБИЛИЗИРОВАННОЕ
 ХОЛОДНОЕ ПЛАМЯ ПРОПАНА

П. С. ГУКАСЯН, А. А. МАНТАШЯН и Р. А. САЯДЯН

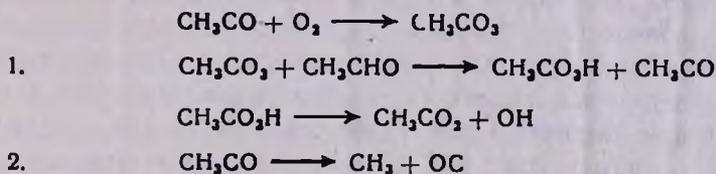
Институт химической физики АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 22 XII 1977

Изучено стабилизированное холодное пламя пропан-кислородных смесей в присутствии добавок ацетальдегида. Показано, что добавки ацетальдегида в количествах, возникающих в реакции окисления пропана, расширяют температурную область холодного пламени. В реакции окисления ацетальдегида установлено изменение природы радикалов при переходе от низких температур к температурам развития и затухания пламени. Показано, что при температурах 350°C и выше ведущими активными центрами становятся метилперекисные радикалы.

Рис. 4, библиографические ссылки 6.

Первые сведения об активных центрах в области холодного пламени пропана получены сравнительно недавно [1,2]. В этих работах сделано предположение о том, что затухание холодного пламени является следствием конкуренции двух процессов с участием ацетильных радикалов



При низких температурах преобладает первый процесс, а с повышением температуры усиливается вторая реакция. Известно, что в области холодных пламен ацетальдегид является одним из главных промежуточных продуктов, ответственных за вырожденное разветвление в реакции окисления пропана [3]. Исходя из этих соображений в настоящей работе изучалось влияние добавок ацетальдегида на стабилизированное холодное пламя пропана.

Эксперименты проводились по методике [2], позволяющей стабилизировать холодное пламя в струевых условиях. Ацетальдегид добавлялся непосредственно в зону холодного пламени через вставленную в

реактор узкую трубку ($d=1$ мм) (рис. 1). Для уменьшения влияния стенок трубки на реакцию в предпламенной зоне поверхность ее обрабатывалась борной кислотой. Опыты проводились при начальной температуре 330° и давлении 270 тор. Отбор радикалов производился через диафрагму с узкой щелью [4]. Путем вымораживания и накопления радикалов на охлажденной поверхности и регистрации спектров ЭПР судили о закономерностях образования активных центров в зоне пламени. Температура непосредственно в пламени и в предпламенной области регистрировалась тонкими термопарами хромель-алюмель (0,1 мм).

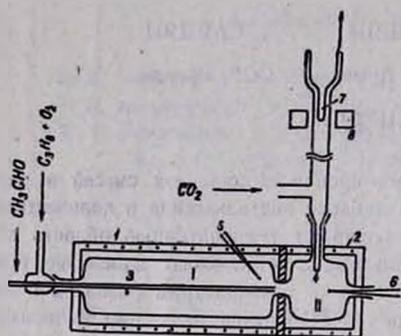


Рис. 1. Схема установки. I — предпламенная зона, II — зона стабилизированного холодного пламени. 1 и 2 — электроды, 3 — линия подачи ацетальдегида, 4 — диафрагма со щелью, 5 и 6 — термопары, 7 — узел вымораживания радикалов, 8 — резонатор спектрометра ЭПР.

При исследовании смеси пропана с кислородом в соотношении 1 : 1 без добавок ацетальдегида температура в предпламенной области составляла 330° . С появлением холодного пламени во второй зоне температура повышалась. Саморазогрев достигал 21° . При исследовании тех же смесей с добавлением ацетальдегида разогревы в зоне холодного пламени увеличиваются, как функция от добавленного альдегида (рис. 2). Ацетальдегид добавлялся в количествах 1; 2,5; 3,7% от исходной смеси, т. е. в количествах, близких к максимальной концентрации альдегида, возникающей в реакции окисления пропана в данных условиях. На рис. 3 представлена зависимость концентрации радикалов в холодном пламени при различных разогревах без добавок (рис. 3а) и с добавками ацетальдегида (рис. 3б). Повышение температуры в пламени в первом случае осуществлялось путем изменения температуры печи второй зоны.

Полученные результаты показывают, что концентрации радикалов с повышением температуры в холодном пламени в реакции без добавок уменьшаются до концентраций, обнаруживаемых в предпламенной зоне [2]. Как показывают визуальные наблюдения, в этих условиях пламя затухает. В опытах с добавками альдегида концентрация радикалов в зоне пламени с повышением концентрации ацетальдегида падает медленно и при всех температурах значительно превышает концентрацию радикалов, полученных в опытах без добавок. В этих условиях пламя не затухает. Таким образом, имеет место расширение температурной

области существования холодного пламени пропан-кислородных смесей. Следует отметить, что при этом не наблюдается существенного изменения спектров ЭПР вымороженных радикалов в опытах с добавками ацетальдегида и без них.

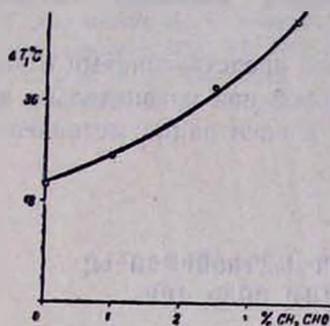


Рис. 2. Зависимость разгогрева холодного пламени от концентрации добавленного ацетальдегида.

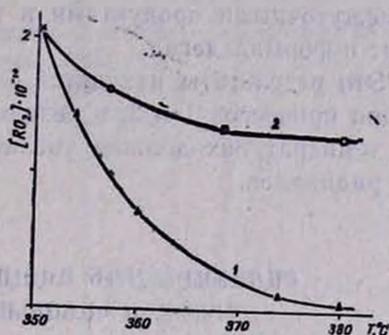


Рис. 3. Температурная зависимость концентрации радикалов: 1 — в стабилизированном холодном пламени без добавки ацетальдегида, 2 — с разными добавками ацетальдегида (%): \times —0; \circ —1; \blacksquare —2,5; \circ —3,5. $P_{C_3H_8} = P_{O_2}$; $P_{общ.} = 270 \text{ тор}$.

В работе [2] высказывалось предположение, что к возникновению холодного пламени приводит цепное воспламенение накапливающегося в предпламенной зоне активного промежуточного продукта — ацетальдегида или перуксусной кислоты, образующейся из альдегида. Затухание пламени, как уже отмечалось, можно объяснить конкуренцией процессов 1 и 2. Исходя из этого в условиях нашего эксперимента изучалось окисление ацетальдегида непосредственно в зоне II в отсутствие пропана. Это позволило проследить за изменением природы активных центров с изменением температуры.

В вышеописанных опытах пропан был заменен азотом. Общее давление смеси, как и прежде, составляло 270 тор. В зависимости от температуры количество ацетальдегида составляло 1—12% от общей смеси.

Полученные результаты показывают, что, действительно, с повышением температуры имеет место изменение спектра вымороженных

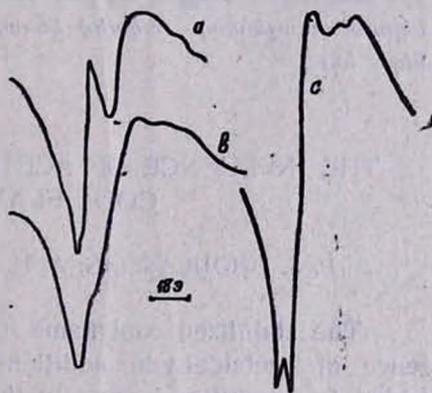


Рис. 4. Спектр ЭПР перекисных радикалов из реакции окисления ацетальдегида: a — 350, b — 186, c — 170°.

радикалов (рис. 4). Спектр радикалов, вымороженных при 170° в реакторе (рис. 4а), отличается от спектров радикалов, обнаруженных при $T > 200-250^\circ$. Спектр ЭПР радикалов, полученных при 350° (рис. 4с), по виду и ширине расщеплений идентичен со спектром метилперекисных радикалов, полученных в [5,6]. Анализ показывает, что главными промежуточными продуктами в этих условиях являются метиловый спирт и формальдегид.

Эти результаты находятся в согласии с представлениями о конкуренции процессов 1 и 2, в результате которой при сравнительно высоких температурах должна увеличиваться концентрация метилперекисных радикалов.

ՔԱՏԱՆԱԼԴԵԶԻԿԻ ԱՎԵԼԱՑՈՒՄՆԵՐԻ ԱՋԻԵՑՈՒԹՅՈՒՆԸ ՊՐՈՊԱՆԻ ԿԱՅՈՒՆԱՑՎԱԾ ՍԱՌԸ ԲՈՑԻ ՎՐԱ

Պ. Ս. ՂՈՒԿԱՍՅԱՆ, Ա. Հ. ՄԱՆՔԱՇՅԱՆ և Ռ. Հ. ՍԱՅԱԴՅԱՆ

Ուսումնասիրվել է պրոպան-թթվածին խառնուրդի կայունացված սառը բոցը քացախալոբհիդի ավելացումների առկայությամբ: Քացախալոբհիդը ավելացվել է պրոպանի օքսիդացման ռեակցիայում առաջացող քանակների չափով: Ցույց է տրվել, որ ավելացումները ընդարձակում են սառը բոցի շերմաստիճանային մարզը: Քացախալոբհիդի օքսիդացման ռեակցիայում հաստատվել է ռադիկալների էՊՌ սպեկտրի տեսքի փոփոխությունը ցածր շերմաստիճաններից սառը բոցերի զարգացման և մարման շերմաստիճաններին անցնելիս: Ցույց է տրված նաև, որ 350 և ավելի բարձր շերմաստիճաններում առաջատար ակտիվ կենտրոնները մեթիլպերօքսիդային ռադիկալներն են:

THE INFLUENCE OF ACETALDEHYDE ON THE STABILIZED COOL FLAME OF PROPANE

P. S. GHOUKASSIAN, A. H. MANTASHIAN and R. H. SAYADIAN

The stabilized cool flame of propane-oxygen mixtures in the presence of acetaldehyde additions was studied. The acetaldehyde was added in quantities formed in the reaction of propane oxidation. It was shown that these additions extend the temperature region of the cool flame. A change in the nature of radicals has been established in the reaction of acetaldehyde oxidation when passing from low temperatures to cool flame development and fading temperatures. It has been shown also that at a temperature of 350°C and higher the leading active centres in this reaction were the methyl peroxide radicals.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. П. С. Гукасян, А. А. Мантасян, Р. А. Саядян, Физика горения и взрыва, 12, 789 (1976).
2. А. А. Мантасян, П. С. Гукасян, ДАН СССР, 234, № 2, 379 (1977).
3. В. Я. Штерн, Механизм окисления углеводородов в газовой фазе, Изд. АН СССР, М., 1960.
4. А. Б. Налбандян, А. А. Мантасян, Элементарные процессы в медленных газофазных реакциях, Изд. АН Арм. СССР, Ереван, 1975.
5. А. С. Саакян, А. А. Мантасян, А. Б. Налбандян, Арм. хим., ж., 28, 10, 767 (1975).
6. А. А. Мантасян, Л. А. Хачатрян, ЖФХ, 51, № 2, 341 (1977).