

О МЕТОДИКЕ ИЗУЧЕНИЯ ВЛИЯНИЯ ДОБАВОК ПЕРЕКИСИ ВОДОРОДА, АЦЕТАЛЬДЕГИДА И ПАРОВ ВОДЫ НА МЕДЛЕННУЮ РЕАКЦИЮ ТЕРМИЧЕСКОГО ОКИСЛЕНИЯ ПРОПАНА

Г. Ш. АЛАВЕРДЯН

Институт химической физики АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 23 VI 1978

В работе [1] нами было показано, что в реакторе, обработанном борной кислотой, при термическом окислении пропана выше 380° образуются большие концентрации перекиси водорода. При температурах 380° и выше были обнаружены большие концентрации радикалов HO₂. Был рассмотрен механизм [1, 2], в котором предполагалось, что ответственной за вырожденное разветвление в высокотемпературной области окисления пропана является перекись водорода. Для выяснения роли перекиси водорода в реакции термического окисления пропана нами было изучено ее действие на кинетику процесса.

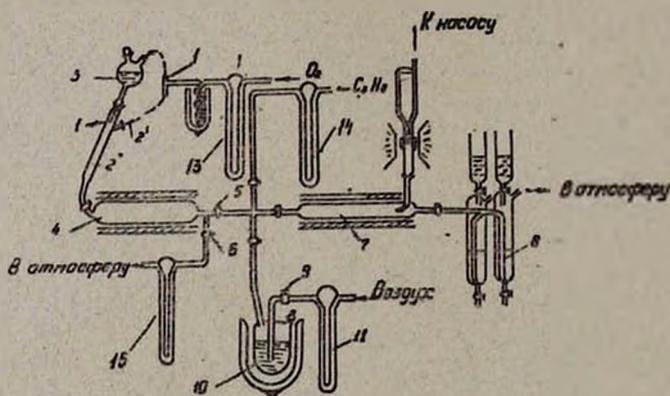


Рис. Схема установки для изучения влияния добавок перекиси водорода на реакцию окисления пропана.

Для подачи перекиси водорода в струю пропана с кислородом была разработана специальная методика. Схема установки для изучения влияния добавок перекиси водорода на реакцию окисления пропана приведена на рисунке. Перекись водорода наливалась в сосуд (3), к удлиненному концу которого был припаян капилляр (1). Кислород, поступающий через реометр (13) по тройнику (1'), с помощью капилляра, уста-

повленного в рукаве, расположенном ближе к отверстию (2'), создавал определенную разность давлений на перекись водорода. Перекись водорода, стекая по каплям из капилляра (1), испарялась на горячей поверхности стеклянной трубки (2), нагреваемой до 150°, и одновременно увлекалась кислородом, поступающим из (2'). Далее для лучшего перемешивания кислород-перекисная смесь попадала в стеклянный сосуд (4) (длиной 17 см, диаметром 6 см), помещенный в печь, нагреваемую до 150°. Большой объем сосуда (4) был выбран для предотвращения пульсаций в реометрах при испарении перекиси водорода на поверхности трубки (2). Все коммуникационные пути и сосуд (4) были обработаны борной кислотой для сведения к минимуму разложения H_2O_2 [3], наблюдаемого в отсутствие обработки борной кислотой. Пропан, подаваемый через реометр (14), перемешивался с кислород-перекисной смесью, выходящей из сосуда (4), и подавался в кварцевый реактор (7) ($l=15$ см, $d=1,5$ см). Постоянная концентрация добавок перекиси водорода в реакторе (7) при различных временах контакта пропан-кислородной смеси достигалась с помощью кранов (5) и (6). Излишняя доля кислород-перекисной смеси отводилась через реометр (15) и выпускалась в атмосферу. Перекись водорода накапливалась за фиксированный промежуток времени в скрубере (8) и анализировалась фотоколориметрическим методом. Концентрация добавленной перекиси водорода в пропан-кислородной смеси равнялась $1 \cdot 10^{17}$ част/см³, что соответствовало ее максимальной концентрации в реакции.

Так как во всех опытах использовалась 33% перекись водорода, а остальную долю составляла вода, проводилось также изучение действия добавок воды на кинетику окисления пропана. Концентрация добавленной воды в смеси пропана с кислородом равнялась $3 \cdot 10^{17}$ част/см³.

Кроме добавок перекиси водорода, изучалось также действие на реакцию окисления добавок ацетальдегида совместно с перекисью водорода. С этой целью воздух, подаваемый через реометр (11) и кран (9), поступал в сосуд (10) с альдегидом, помещенный в термостат, при -42° , и, смешиваясь дальше с пропан-кислородной смесью и перекисью водорода, поступал в реактор (7). Концентрация ацетальдегида в пропан-кислородной смеси составляла $0,34 \cdot 10^{17}$ част/см³.

Изучению в струевых условиях подвергалась смесь пропана с кислородом в соотношении 3 : 1 при атмосферном давлении и температурах 325, 380 и 450° без добавки, с добавкой H_2O_2 и H_2O_2 совместно с ацетальдегидом.

Чистота пропана составляла 99,9%. Продукты реакции анализировались хроматографически, а радикалы HO_2 регистрировались с использованием кинетического метода вымораживания радикалов в сочетании с ЭПР спектрометром [4].

При температурах 325 и 380° добавление отдельно перекиси водорода, а также перекиси водорода с ацетальдегидом в смесь пропана с кислородом практически не влияло на время проявления всех продуктов реакции. Иные результаты получены при 450°. Как показали опыты,

влияние добавок H_2O_2 и H_2O совместно с ацетальдегидом на кинетику процесса окисления пропана практически одинаково. При высоких температурах ($430\text{--}450^\circ$) добавление перекиси водорода снимает период индукции накопления первичных продуктов—пропилена, водорода, радикалов HO_2 . Добавки паров воды при 380 и 450° не оказали заметного влияния на кинетику окисления пропана на начальной стадии реакции. Данные, полученные с применением вышеуказанной методики, позволяют предполагать, что H_2O_2 при высоких температурах является веществом, ответственным за вырожденное разветвление.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Г. Ш. Алавердян, Г. А. Сачян, А. Б. Налбандян, ДАН СССР, 204, 608 (1972).
2. Г. А. Сачян, Г. Ш. Алавердян, А. Б. Налбандян, ДАН СССР, 204, 883 (1972).
3. И. К. Шахназарян, Т. М. Дангян, Г. Ш. Алавердян, Г. А. Сачян, А. Б. Налбандян, II Всесоюзн. конференция по кинетике и механизму газофазных реакций, Тбилиси, 1971.
4. А. Б. Налбандян, А. А. Манташян, Элементарные процессы в медленных газофазных реакциях, Изд. АН Арм. ССР, Ереван, 1976.