

6. Ш. А. Маркарян, Тезисы докл. III Всесоюзн. конф. «Поляризация электронов и ядер и магнитные эффекты в химических реакциях», Новосибирск, 1981, стр. 46.
7. А. Л. Бучаченко, Химическая поляризация электронов и ядер, Изд. «Наука», М., 1974.
8. G. R. Witley, S. I. Miller, J. Amer. Chem. Soc., 94, 3287 (1972).
9. J. P. Sheridan, D. E. Martire, F. P. Bands, J. Amer. Chem. Soc., 95, 4788 (1973).
10. W. R. Anderson, Jr. R. M. Silverstein, Analyt. Chem., 37, 1417 (1965).
11. Ш. А. Маркарян, ЖОрХ, 18, 252 (1982).
12. C. J. Timmons, UV and Visible Spectroscopy in Organic chemistry Series One, 1, 63 (1973). Butherworths.
13. Ш. А. Маркарян, И. М. Бейлерян, ТЭХ, 17, 424 (1981).
14. H. D. Roth, M. L. Manion, J. Amer. Chem. Soc., 97, 6886 (1975).
15. Ш. А. Маркарян, Д. А. Петросян, Н. М. Бейлерян, ЖСХ, 19, 460 (1978).
16. G. P. Gardini, J. Bargon, J. Chem. Soc. Chem. Commun., 1980, 757.
17. A. L. Buchachenko, Sh. A. Markaryan, Int. J. Chem. Kinetics, 4, 513 (1972).
18. Я. Баргон, Тезисы докл. III Всесоюзн. конф. «Поляризация электронов и ядер и магнитные эффекты в химических реакциях», Новосибирск, 1981, стр. 8.

Армянский химический журнал, т. 35, № 5, стр. 288—293 (1982 г.).

УДК 541.126+542.943

ЗАКОНОМЕРНОСТИ НАКОПЛЕНИЯ ПРОДУКТОВ РЕАКЦИИ В СТАБИЛИЗИРОВАННОМ ХОЛОДНОМ ПЛАМЕНИ ПРОПАНА

М. Дж. ПОГОСЯН, П. С. ГУКАСЯН и А. А. МАНТАШЯН

Институт химической физики АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 16 IV 1981

Изучено распределение концентрации промежуточных и конечных продуктов реакции по вертикальному сечению реактора в стабилизированном холодном пламени пропана для смеси $C_3H_8 : O_2 = 1 : 1$. Изучены также температурные зависимости накопления продуктов. Установлено, что концентрации всех кислородсодержащих продуктов (кроме H_2O_2) с увеличением температуры холодного пламени растут, достигая максимума при $350-355^\circ$, а затем падают. Концентрации олефинов и H_2O_2 во всей температурной области ($320-370^\circ$) непрерывно растут. Полученные закономерности накопления продуктов в стабилизированном пламени пропана совпадают с закономерностями, наблюдаемыми в медленной реакции окисления пропана в области ОТК, характерной для того же интервала температур.

Рис. 4, библиограф. ссылок 9.

Исследования стабилизированных холодных пламен углеводородов методом ЭПР позволило вскрыть ряд фактов, проливающих свет на причины возникновения и затухания холодных пламен, сопровождающих окисление углеводородов [1—5]. На примере холоднотемпературного окисления пропана [1, 2, 4] и бутана [3] было показано, что при переходе от медленной реакции к холодному пламени происходит резкое возрастание концентрации радикалов. Этот факт свидетельствует о цепной природе холоднотемпературного окисления.

С повышением температуры до определенных значений в пламени концентрация радикалов растет, проходит через максимум ($T = 350-360^\circ$), и далее наблюдается отрицательное воздействие температуры на

концентрацию радикалов [2--4]. При 370—380° концентрация радикалов снижается до значений, близких к концентрации в медленной реакции, и пламя затухает. Имея в виду, что аналогичная температурная зависимость концентрации радикалов в области отрицательного температурного коэффициента (ОТК) максимальной скорости реакции наблюдалась при медленном окислении того же пропана [6], можно заключить, что в холоднотеплом режиме при повышении температуры выше 350° реакция переходит в область ОТК. Такие данные, несомненно, необходимы для установления химизма явления холодных пламен. Однако, если закономерности накопления радикалов хорошо изучены, то относительно накопления промежуточных и конечных продуктов в зоне стабилизированного холодного пламени данных нет.

Цель данной работы—на примере окисления пропана провести подробный анализ промежуточных и конечных продуктов реакции в зоне стабилизированного холодного пламени при различных температурах, охватывающих область ОТК реакции. Эти данные получены с помощью специального метода стабилизации пламени [1—4], позволяющего проводить окисление в холоднотеплом режиме в струевых установках при скоростях потока в ~ 1 см/с.

Исследования проводились для пропан-кислородных смесей $C_3H_8 : O_2 = 1 : 1$, $P = 300$ тор, в поточном реакторе ($d = 6,1$ см) из двух секций ($l_1 = 30$ см, $l_2 = 10,5$ см), соединенных друг с другом через узкую трубку и подогреваемых отдельно. Зона стабилизированного пламени и предпламенная зона были разделены узкой трубкой, в которой линейная скорость газового потока (~ 40 см/с) намного превышает скорость распространения пламени (10—15 см/с). Таким образом, диффузия из пламени в зону подготовки пламени была затруднена. В этих условиях становится возможным также изучение закономерностей накопления продуктов реакции непосредственно в режиме холоднотеплого окисления.

Отбор пробы для анализа продуктов проводился с помощью пробоотборника. Последний представляет собой узкую стеклянную трубку с внешним диаметром ~ 1 мм, поверхность которой обработана борной кислотой. Для анализа H_2O_2 , органической перекиси и CH_2O пробоотборник соединялся с змеевиком, погруженным в жидкий азот, где происходило вымораживание и накопление продуктов. H_2O_2 и CH_2O определялись фотоколориметрически, H_2O_2 —с применением титанового реактива, CH_2O —хроматроповой кислоты. Органическая перекись определялась как разность суммарной концентрации перекисей и перекиси водорода.

Для отбора и анализа остальных продуктов пробоотборник соединялся со специальным, заранее эвакуированным объемом ($v = 20$ см³), снабженным отростком, через который с помощью шприца отбиралась проба объемом 0,5 см³ и вводилась в заранее отградужированную колонку хроматографа. O_2 и CO анализировались на колонке, заполненной молекулярным ситом ($l = 3$ м, $d = 6$ мм); CO_2 , C_2H_4 , CH_3OH и CH_3CHO —на колонке с полисорбом ($l = 6$ м, $d = 3$ мм) при температуре колонок 90°; CH_4 , C_3H_6 , C_3H_8 —на колонке с силикагелем ($l = 3,6$ м, $d = 6$ мм).

$T_{\text{хол}} = 125^\circ$). Газ-носитель—гелий. H_2 анализировался на колонке, заполненной молекулярным ситом ($l=2 \text{ м}$, $d=3 \text{ мм}$), $T_{\text{хол}}=125^\circ$, газ-носитель—аргон. Во всех опытах расход газа-носителя составлял $30 \text{ см}^3/\text{мин}$. Шприц и объем для отбора предварительно подогревались до 50° с тем, чтобы избежать конденсации продуктов реакции на стенках. Количество отобранных газов для анализа составляло от 0,7 до 2% от общего потока газа, проходящего через реактор. Поэтому процесс не претерпевал заметных возмущений.

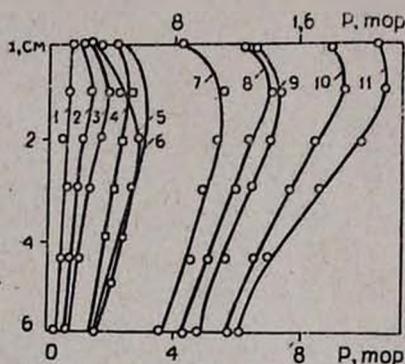


Рис. 1. Концентрационные профили распределения молекулярных продуктов по вертикальной оси реактора в зоне стабилизированного холодного пламени, $P_{\text{O}_2} = P_{\text{C}_3\text{H}_8} = 150 \text{ тор}$, $T=330^\circ$: 1 — H_2 , 2 — CH_4 , 3 — C_2H_4 , 4 — CH_3CHO , 5 — орг. перекись, 6 — CO_2 , 7 — CH_3OH , 8 — H_2O_2 , 9 — CO , 10 — C_2H_6 , 11 — CH_2O .

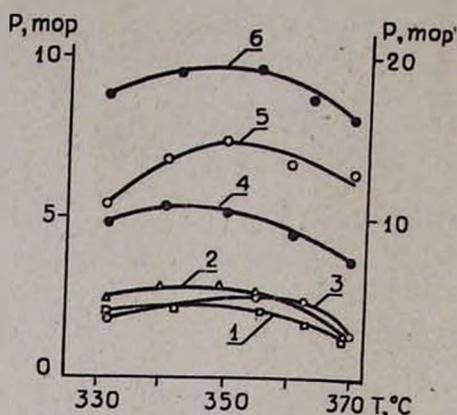


Рис. 2. Температурная зависимость продуктов в стабилизированном холодном пламени, $P_{\text{O}_2} = P_{\text{C}_3\text{H}_8} = 150 \text{ тор}$: 1 — CO_2 , 2 — CH_3CHO , 3 — орг. перекись, 4 — CH_3OH , 5 — CO , 6 — CH_2O .

Исследования тепловыделения в процессах окисления пропана и бутана [5, 7, 8] показали, что в стабилизированном пламени так же, как и при возникновении холодных пламен в статических условиях [8], наблюдаются асимметричные температурные профили по вертикальному сечению реактора с максимумом, сдвинутым к верхней части реактора. Максимальные разогревы в случае стабилизированного холодного пламени не превышают $24\text{--}27^\circ$. Ранее на примере холоднотемпературного окисления бутана в статических условиях было показано, что распределение концентрации радикалов по сечению реактора совпадает с распределением температуры [7]. Исходя из этих обстоятельств, в первую очередь необходимо было изучить распределение продуктов реакции по сечению реактора. Полученные результаты показывают, что по вертикальному сечению реактора, аналогично температурным профилям и концентрации радикалов, устанавливаются асимметричные профили концентраций промежуточных и конечных продуктов реакции (рис. 1). При этом максимум концентрации на профлях во всех случаях сдвинут к верхней части реактора. С повышением температуры эти профили

частично сглаживаются при $T=370^\circ$, $\Delta T_{\max}=5-6^\circ$. Аналогичная картина наблюдалась и для температурного профиля [7].

Для изучения влияния температуры на концентрацию продуктов отбор пробы производился в определенной зафиксированной точке реактора при различных температурах. Изменение температуры проводилось путем изменения подогрева зоны стабилизированного пламени. Температура измерялась непосредственно у кончика пробоотборника.

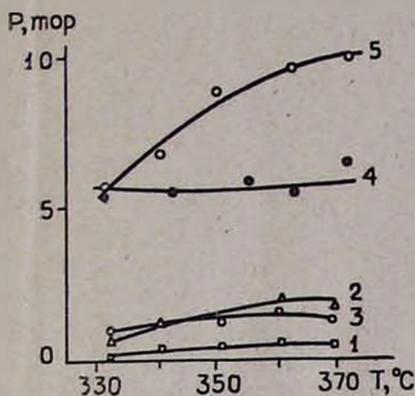


Рис. 3. Температурная зависимость продуктов в стабилизированном холодном пламени, $P_{O_2} = P_{C_2H_4} = 150$ тор:
1 — H_2 , 2 — CH_4 , 3 — C_2H_4 , 4 — H_2O_2 ,
5 — C_3H_8 .

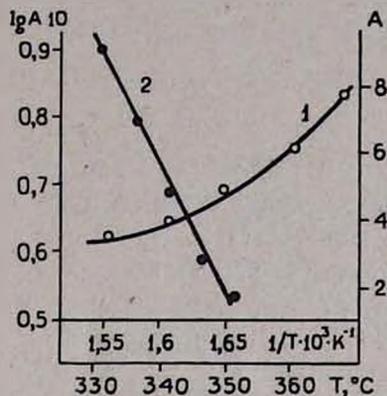


Рис. 4. Температурная зависимость:
 $\frac{[\Sigma \text{олеф.}]}{[\text{кислородсодерж. прод.}]}$ — 1 и
его логарифмическая анаморфоза — 2.
A — $\frac{[\text{олеф.}]}{[\text{сп.} + \text{альд.} + \text{орг. прод.}]}$.

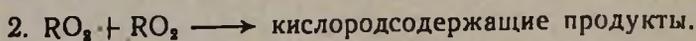
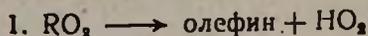
На рис. 2 приведены данные по температурной зависимости концентраций формальдегида, органической перекиси, ацетальдегида, метилового спирта, CO и CO_2 в точке максимального разогрева, расположенной на расстоянии 1,5 см ниже верхней стенки реактора [7]. Как видно из приведенных данных, концентрации этих продуктов с повышением температуры сначала растут, достигая (при $350-360^\circ$) максимального значения, и с дальнейшим ростом температуры падают. Эти зависимости симбатны температурным зависимостям концентрации радикалов в стабилизированном холодном пламени того же пропана.

Иная картина наблюдается для таких продуктов реакции как CH_4 , H_2 , олефины и H_2O_2 (рис. 3). Концентрации олефинов и H_2O_2 с ростом температуры непрерывно растут, включая область ОТК.

Аналогичные данные получаются, если кончик пробоотборника и кончик термопары переместить в другую точку реактора. Эксперименты были проведены, например, при помещении кончика на расстоянии 4,1 см ниже верхней стенки, близко к точке минимального разогрева [7]. В этом случае наблюдаются те же закономерности, что и в точке максимального разогрева.

На рис. 4 построена температурная зависимость отношения концентраций олефинов ($C_3H_6 + C_2H_4$) к кислородсодержащим продуктам ($CH_2O + CH_3OH + CH_3CHO + \text{орг. перекись}$). Как видно, это отношение

растет с температурой, что свидетельствует о возрастании реакций, приводящих к образованию олефинов. На том же рисунке приводится зависимость логарифма отношений концентраций олефинов к кислородсодержащим продуктам от $\frac{1}{T}$. Оцененная таким образом энергия активации этого отношения составляет $\sim 83,7$ кДж/моль. Разность энергий активации этих двух направлений превращения, приводящих к олефинам и кислородсодержащим продуктам, вероятно, связана с двумя путями превращения перекисных радикалов:



В работе [9] были изучены аналогичные температурные зависимости накопления продуктов в медленной реакции окисления пропана в области ОТК. На их основе было дано объяснение ОТК. Совпадение температурной зависимости накопления продуктов реакции, как и температурной зависимости накопления радикалов в стабилизированном холодном пламени с такими же зависимостями для медленной реакции окисления пропана, подтверждает ранее сделанный вывод [2] о том, что причиной затухания холодного пламени может быть переход реакции в область ОТК по мере саморазогрева пламени.

ԱՐԳԱՍԻՔՆԵՐԻ ԿՈՆՏԱԿՄԱՆ ՕՐԻՆԱԶԱՓՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԸ ՊՐՈՊԱՆԻ ԿԱՅՈՒՆԱՑՎԱԾ ՍԱՌԸ ԲՈՑՈՒՄ

Մ. Ջ. ՊՈՂՈՍՅԱՆ, Գ. Ս. ԴՈՒԿԱՍՅԱՆ և Ա. Հ. ՄԱՆՔԱՇՅԱՆ

Ուսումնասիրվել է միջանկյալ և վերջնանյութերի կոնցենտրացիաների բաշխվածությունը ռեակտորի ուղղահայաց առանցքի ուղղությամբ, պրոպանի օքսիդացման կայունացված սառը բոցում, $C_3H_8 : O_2 = 1 : 1$ խառնուրդի համար: Ուսումնասիրվել են նաև արգասիքների կուտակման ջերմաստիճանային օրինաչափությունները:

Նկատվել է լավ համապատասխանություն պրոպանի կայունացված սառը բոցում արգասիքների կուտակման օրինաչափությունների և բացասական ջերմաստիճանային գործակցի տիրույթում նույն պրոպանի դանդաղ օքսիդացման ժամանակ դիտված օրինաչափությունների միջև:

THE REGULARITIES OF THE ACCUMULATION OF PRODUCTS IN THE STABILIZED COOL FLAME OF PROPANE

M. J. POGOSSIAN, P. S. GUKASSIAN and A. A. MANTASHIAN

The distribution of the concentrations of intermediate and final products along the vertical axis of the reaction vessel in the stabilized cool flame oxidation of propane for the mixture $(C_3H_8 : O_2) = 1 : 1$, as well as its temperature dependence have been investigated.

It has been observed that the kinetic regularities in the stabilized cool flame and those during the slow oxidation of propane in the range of NTC are identical.