

ОБЩАЯ И ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 541.11.127

КОНЦЕНТРАЦИОННО-ТЕМПЕРАТУРНЫЕ ПРОФИЛИ
СТАБИЛИЗИРОВАННОГО ХОЛОДНОГО ПЛАМЕНИ
АЦЕТАЛЬДЕГИДА С КИСЛОРОДОМ

А. К. АПОЯН, Г. А. АРУТЮНЯН, Г. К. АРЦРУНИ,

М. А. БЕИБУТЯН и **А. Б. НАЛБАНДЯН**

Институт химической физики АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 15 I 1986

Изучен процесс окисления ацетальдегида в режиме холодного пламени. Получены профили стабильных компонентов, разогрева и интенсивности хемилюминесценции по всей зоне пламени.

Показано, что максимальные скорости образования продуктов, расходования реагентов, а также разогрева наблюдаются в одной и той же области пламени ($l=1$ см). Максимальная интенсивность хемилюминесценции наблюдается в начальной зоне пламени ($l=0$ см).

Рис. 3, табл. 1, библиограф. ссылки 14.

При изучении процесса низкотемпературного окисления ацетальдегидов установлено, что основные закономерности и характеристики процесса обусловлены гетерогенно-радикальным распадом перекисных соединений [1—5]. В связи с этим представляет интерес исследование окисления ацетальдегида в режиме холодного пламени, механизм которого к настоящему времени далеко не выяснен. В значительной степени такое положение обусловлено тем, что в предложенных ранее экспериментальных методах исследования холодных пламен углеводородов [6—10] вклад нехимических факторов (большие температурные градиенты, наличие конвективного теплообмена, применение перемешивающих устройств) заметно осложняет количественную интерпретацию полученных результатов.

В настоящей работе поставлена цель определить кинетические характеристики холодного пламени ацетальдегида с кислородом в условиях, в которых роль нехимических факторов сведена к минимуму. Такая постановка задачи позволит, в частности, проводить в дальнейшем математическое моделирование процесса, выявить роль гетерогенных реакций, играющих, как уже отмечено, важную роль в окислении ацетальдегида. Для решения поставленной задачи предложена методика стабилизации и зондирования пламени, ранее опробованная для исследования закономерностей модельного разветвленно-цепного окисления водорода [11, 12].

Опыты проводили на вакуумно-струевой установке, блок-схема которой представлена на рис. 1. Предварительно очищенная и перемешанная эквимольная смесь ацетальдегида с кислородом через систему ре-

гулировки и измерения параметров струи 1 поступала в обработанную плавиковой кислотой пирексовую трубку 2 с внутренним диаметром 2,8 мм, нагреваемую электропечью 3. С обоих торцов реакционного сосуда вставлены насадки в виде пучка пирексовых капилляров 4 и 4', диаметр которых не превышает 2 мм. Имея набор подобных насадок различной длины, можно совмещать реакционную зону с участком равномерного распределения температуры печи, т. к. в узких пирексовых капиллярах горячая смесь не воспламеняется. Температуру пламени измеряли с помощью подвижных термопар 5' и 5'' (Х-А1, 0,2 мм), помещенных по центру и вдоль внутренней стенки реактора. 5' и 5'' дифференциально соединены с термопарой 5''', помещенной у наружной стенки реактора. Таким образом можно измерять как абсолютные, так и относительные (саморазогревные) аксиальные и радиальные температурные профили пламени. Отметим, что в условиях наших опытов радиальные градиенты не превышали 3—5 градусов. Наряду с температурой

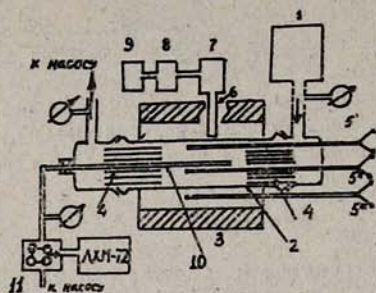


Рис. 1. Блок-схема вакуумно-струевой установки.

измеряли и профили хемилюминесценции пламени. С этой целью на корпусе электропечи проделаны узкие отверстия, которые не нарушают равномерность температурного распределения печи и позволяют с помощью системы кварц-стекловолоконные световоды 6, фотоэлектронный умножитель 7, усилитель 8, осциллограф 9 регистрировать интенсивность хемилюминесценции. Временное и пространственное постоянство профи-

лей температуры и хемилюминесценции по ходу каждого опыта служат критерием стабильности параметров и характеристик пламени.

Для отбора проб из пламени в центральный капилляр стабилизатора 4 вводим подвижный прободоотборник 10, внутренний и внешний диаметр которого составляют соответственно 1,0 и 1,4 мм. Такие параметры обеспечивают быстрое тушение реакции внутри зонда и лишь незначительно нарушают характеристики пламени [10].

Корректность зондового метода отбора проб для анализа реакционной смеси проверена дополнительными опытами, в которых конец зонда был выведен из зоны пламени в поток исходной смеси, в то время как корпус зонда находился в пламени. Анализ взятой пробы не показал расходования реагентов, что свидетельствовало об отсутствии химических процессов внутри прободоотборника.

Проба газов через систему дозаторов 11 и напуска [13] поступает непосредственно в хроматограф ЛХМ-72 и в специальную ловушку для йодометрического и фотоколориметрического анализа. Условия хроматографического анализа приведены в таблице. Формальдегид анализировался на фотоэлектрическом однолучевом колориметре марки «Spectromot 401». Концентрации надкислоты определяли йодометрически в солянокислой среде мгновенным титрованием [5].

Измерение максимальных разогревов внутри пламени (рис. 2) показало, что с повышением температуры реактора разогревы уменьшаются. Так например, с повышением температуры от 493 до 733 К максимальный разогрев падает примерно в 4 раза.

Таблица
Условия хроматографического анализа
($T = 373\text{K}$, ДТП, газ-носитель He , $W_{\text{He}} = 28 \text{ мл/мин}$).

Адсорбент	Длина колонки, м	Диаметр колонки, м	Анализируемое вещество
Полиэтиленгликольадипинат	2,5	0,004	CH_3CHO , CH_3OH
Цеолит (0,25 — 0,5)	2,5	0,004	O_2 , CO
Полисорб-1	3,0	0,004	CO_2 , C_2H_6 , H_2O , CH_3OH
Силикагель	2,5	0,004	C_2H_6 , CH_4

Характерные профили стабильных компонентов представлены на рис. 3. Из сопоставления этих данных следует, что максимумы скоростей образования веществ и расходования реагентов совпадают с максимумом скорости повышения температуры пламени. Вместе с тем наблюдается нарушение симбатности между температурным, концентрационными профилями и профилем интенсивности хемилюминесценции (рис. 3).

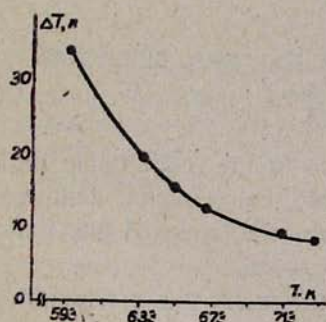


Рис. 2. Профиль разогрева реакционной смеси в зависимости от температуры проведения опытов. $\text{CH}_3\text{CHO}:\text{O}_2 = 1:1$, $P = 50 \text{ тор}$, средняя по сечению скорость струи — $7,5 \text{ см/с}$.

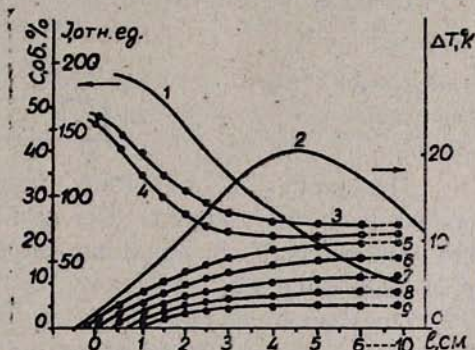


Рис. 3. Профили интенсивности хемилюминесценции, температуры и концентрации стабильных компонентов холодного пламени. $T = 633\text{K}$, $P = 50 \text{ тор}$, $\text{CH}_3\text{CHO}:\text{O}_2 = 1:1$. 1 — интенсивность хемилюминесценции, 2 — саморазогрев пламени, 3 — O_2 , 4 — CH_3CHO , 5 — CO , 6 — H_2O , 7 — CH_3OH , 8 — CO_2 , 9 — CH_2O .

Основными продуктами реакции являются CO , H_2O , CO_2 , CH_3OH , CH_2O . Обнаружены также следы (0,5%) уксусной и надуксусной кислот. Как видно из рис. 3, при $l = 4 \text{ см}$ кинетические кривые всех продуктов выходят на плато. Одновременно наблюдается достижение ма-

кислородного разогрева смеси. Максимальная концентрация CH_2O в пламени достигает 6%. H_2O_2 не обнаружена. Баланс по продуктам сходит с точностью до 1%. В отличие от [14] в наших опытах наряду с CH_4 обнаружен также C_2H_6 . Оба продукта образуются в незначительных количествах (до 1%). Отметим также, что максимальные количества образующейся окиси углерода в два раза превышают CO_2 (рис. 3).

Авторы выражают благодарность А. Г. Гаспаряну и С. Оганяну за помощь при конструировании экспериментальной установки.

ԹԹՎԱԾՆԻ ՀԵՏ ԱՅԵՏԱԼԴԵԶԻԴԻ ԿԱՅՈՒՆԱՅՎԱԾ ՍԱՌԸ ԲՈՅԻ
ԿՈՆՑԵՆՏՐԱՑԻՈՆ-ՋԵՐՄԱՍՏԻՃԱՆԱՅԻՆ ՊՐՈՖԻԼՆԵՐԸ

Ա. Կ. ԱՓՅԱՆ, Գ. Ա. ՀԱՐՈՒԹՅՈՒՆՅԱՆ, Գ. Կ. ԱՐՏՐՈՒՆԻ,

Մ. Հ. ԲԵՅԲՈՒՏԻԱՆ և **Ա. Բ. ՆԱԼԲԱՆԴՅԱՆ**

Ուսումնասիրված է ալդեհիդների օքսիդացման պրոցեսը սառը բոցի տիրույթում: Ստացված են կայուն բաղադրիչների, ներտաքացման և քեմիլումինեսցենցիայի բաշխման կորերը բոցի ամբողջ տիրույթում:

Ցույց է տրված, որ արգասիքների առաջացման, ռեակենտների ծախսման, ինչպես նաև ներտաքացման առավելագույն արագությունները դիտվում են բոցի միջնույն տիրույթում ($l=1$ սմ): Քեմիլումինեսցենցիայի առավելագույն ինտենսիվությունը դիտվում է բոցի սկզբնական տիրույթում:

THE ACETALDEHYDE CONCENTRATION TEMPERATURE PROFILES OF STABILIZED COOL FLAME OF ACETALDEHYDE WITH OXIGEN.

A. K. APOYAN, G. A. ARUTJUNIAN, G. K. ARTSRUNI, M. A. BEYBUTIAN
and **A. B. NALBANDYAN**

The process of oxidation of acetaldehyde in the cool flame regime has been investigated. The profiles of stable components, temperature and intensity of chemiluminescence all over the zone of the flame have been obtained.

The maximum rate of the formation of products, the consumption of reagents and self-heating are being observed in the same region of flame ($l = 1$ cm).

The maximum intensity of chemiluminescence takes place in the initial zone of flame ($l = 0$ cm).

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Նալբանդյան Ա. Բ., Մանթաշյան Ա. Ա. — Элементарные процессы в медленных газофазных реакциях. Ереван, АН Арм. ССР, 1975.
2. Арустамյան А. А., Նալբանդյան Ա. Բ. — ДАН СССР, 1981, т. 256, № 5, с. 1145.
3. Арустамյան А. А., Арутюнян Г. А., Демирчян М. П., Նալբանդյան Ա. Բ. — Арм. хим. ж., 1983, т. 36, № 1, с. 59.
4. Варданян И. А. — Гетерогенное разветвление гомогенных цепей в процессах газофазного окисления органических соединений. Дисс. на соиск. уч. ст. доктора хим. наук, Ереван, 1980.

5. Арицруни Г. К. — Роль гетерогенных факторов в предхолоднопламенном окислении ацетальдегида. Дисс. на соиск. уч. ст. канд. хим. наук, Ереван, 1985.
6. Pauwels J. F., Carlier M., Sochet L. R. — *Phys. Chem.* 1982, № 86, p. 4330.
7. Gray B. F., Jones J. C. — *Comb. and Flame*, 1984, № 57, p. 3.
8. Погосян М. Дж., Гукасян П. С., Манташян А. А. — *Арм. хим. ж.*, 1982, т. 35, № 5, с. 288.
9. Манташян А. А., Погосян М. Д., Гукасян П. С. — *Арм. хим. ж.*, 1980, т. 33, № 1, с. 82.
10. Фристром, Вестенберг — Структура пламени. М., Металлургиздат, 1969.
11. Арутюнян Г. А. — Закономерности некоторых разреженных пламен и нестационарное состояние контактирующей поверхности. Дисс. на соиск. уч. ст. канд. хим. наук, Ереван, 1980.
12. Азатян В. В., Арутюнян Г. А. — *ДАН СССР*, 1978, т. 238, № 1, с. 119.
13. Столяров Б. В., Савинов И. М., Витенберг А. Г. — Руководство к практическим работам по газовой хроматографии. Л., Химия. 1978.
14. Bradley J. N., Jones G. A., Shirrow G., Tipper — Tenth, Symposium on Combustion, 1965, p. 139.

Армянский химический журнал, т. 40, № 2, стр. 81—92 (1987 г.)

УДК 541.124.7

ИЗБИРАТЕЛЬНОЕ ИНГИБИРОВАНИЕ И ИНИЦИИРОВАНИЕ МНОГОЦЕНТРОВЫХ НЕРАЗВЕТВЛЕННЫХ ЦЕПНЫХ РЕАКЦИЙ

Л. А. ТАВАДЯН

Институт химической физики АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 9 VII 1986

Рассмотрена формальная кинетика многоцентровых неразветвленных цепных реакций и определены условия их избирательного ингибирования и иницирования. Определены условия избирательного ингибирования реакций жидкофазного окисления α -метилакролена.

Библ. ссылок 6.

Повышение селективности химических реакций, в частности, цепных реакций окисления органических соединений, является одной из важных задач химии и химической технологии [1]. Очень часто в цепном процессе участвуют несколько активных центров — радикалов, и невысокая селективность по целевому продукту обусловлена маршрутами реакций, приводящих к образованию побочных продуктов.

Для повышения селективности данных реакций в работах [2—4] на примерах совместного окисления альдегидов и олефинов и окисления непредельных альдегидов предложен принцип избирательного ингибирования нежелательного направления реакций введением небольших добавок ингибитора. В работах [2—4] показано, что условиями, обеспечивающими избирательное ингибирование в вышеуказанных реакциях, являются: 1) отсутствие реакции превращения полипероксильных радикалов, ответственных за образование нежелательных продуктов, в ацилпероксильные, приводящие к образованию целевых продуктов; 2) избирательная реакция ингибитора с радикалом, ответственным за понижение селективности химической реакции.