

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

В. Я. ШТЕРН и С. С. ПОЛЯК

**ХОЛОДНОПЛАМЕННОЕ И ВЕРХНЕТЕМПЕРАТУРНОЕ
ОКИСЛЕНИЕ ПРОПИЛЕНА**

(Представлено академиком Н. Н. Семеновым 15 I 1949)

1. Химизм холоднопламенного окисления. Холоднопламенное окисление углеводородов рассматривается большинством исследователей как процесс окисления исходного горючего, доходящий не до конечных продуктов реакции, а останавливающийся на стадии стабильных промежуточных веществ типа альдегидов, перекисей, кислот. При этом общепринято представление о том, что такой процесс неполного окисления углеводорода в подавляющей своей части происходит в самом холодном пламени, в периоде же индукции последнего успевает прореагировать лишь ничтожное количество исходного вещества. Примером этой обычно встречающейся точки зрения могут служить часто цитируемые результаты опытов М. Неймана и Б. Айвазова (1).

Такое представление о холоднопламенном окислении углеводородов не совпадает с нашими данными, полученными при изучении кинетики расходования исходных и накопления промежуточных и конечных продуктов холоднопламенного окисления эквимолекулярной пропилено-кислородной смеси. На рис. 1 графически представлен холоднопламенный процесс для этой смеси при $T = 300^\circ \text{C}$ и $p_{\text{нач}} = 320 \text{ мм}$.

Как видно из рис. 1, из всего количества исходных веществ, израсходованных к концу первого холодного пламени, только $1/5 - 1/7$ часть реагирует во время существования пламени. Основная же часть этого количества ($4/5 - 6/7$) расходуется до появления пламени, в течение его периода индукции. Если подобный баланс провести в масштабе всей реакции, то оказывается, что во всех трех холодных пламенах расходуются 11,5% C_3H_6 и 24,2% O_2 , в течение же первого периода индукции, промежутков между пламенами и в последней стадии реакции (после холодных пламен) 33,7% C_3H_6 и 68% O_2 .

В первой стадии реакции (до холоднопламенной вспышки) окисление пропилена приводит к накоплению как промежуточных веществ типа стабильных органических молекул (альдегиды, перекиси, кислоты), так и CO , CO_2 и H_2O . В промежутке же времени, ограниченном моментами возникновения и угасания холодного пламени, единственным видимым результатом продолжающейся реакции окисления углеводорода является рост количеств CO , CO_2 и H_2O , идущий со скоростью большей, чем в периоде индукции. Таким образом, нами найдено, что к моменту возникновения холодного пламени в реакционной смеси уже имеется все то количество альдегидов и перекисей, какое можно найти после прохождения пламени. Само холодное пламя, следовательно, не увеличивает количеств альдегидов и перекисей. Более того, если на протяжении процесса в смеси возникает не одно, а несколько холодных

пламен, то количества промежуточных веществ, формирующихся к моменту появления первого холодного пламени, сохраняются неизменными на протяжении всех пламен и промежутков времени между ними.

Угасанием последнего холодного пламени процесс еще не заканчивается — в смеси продолжается реакция медленного окисления пропилена. В этой стадии процесса наблюдается исчезновение перекисей и рост CO , CO_2 и H_2O . Альдегиды же при этом сохраняются в количествах, в которых они были найдены к моменту появления первого холодного пламени.

Необходимо отметить интересную особенность рассматриваемой реакции. Оказывается, что для смеси данного состава проведение холоднопламенного окисления при одной и той же температуре, но при разных начальных давлениях никак не сказывается на абсолютных значениях максимальных количеств альдегидов и перекисей, при которых возникает холоднопламенная вспышка.

Так например, мы нашли, что при холоднопламенном окислении смеси $\text{C}_3\text{H}_6 + \text{O}_2$ как при $p_{\text{нач}} = 320$ мм, так и при $p_{\text{нач}} = 220$ мм ($T = 300^\circ$) эти максимальные значения промежуточных веществ равны в обоих случаях около 25 мм для $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}$ и 1 мм для перекисей.

Основным следствием проведенной серии опытов является иное, чем общепринятое, представление о роли холоднопламенной вспышки, теряющей теперь значение центральной стадии всего процесса холоднопламенного окисления углеводорода.

2. Химизм верхнетемпературного окисления. Все авторы, изучавшие холоднопламенное и верхнетемпературное * окисление углеводородов, предполагают,

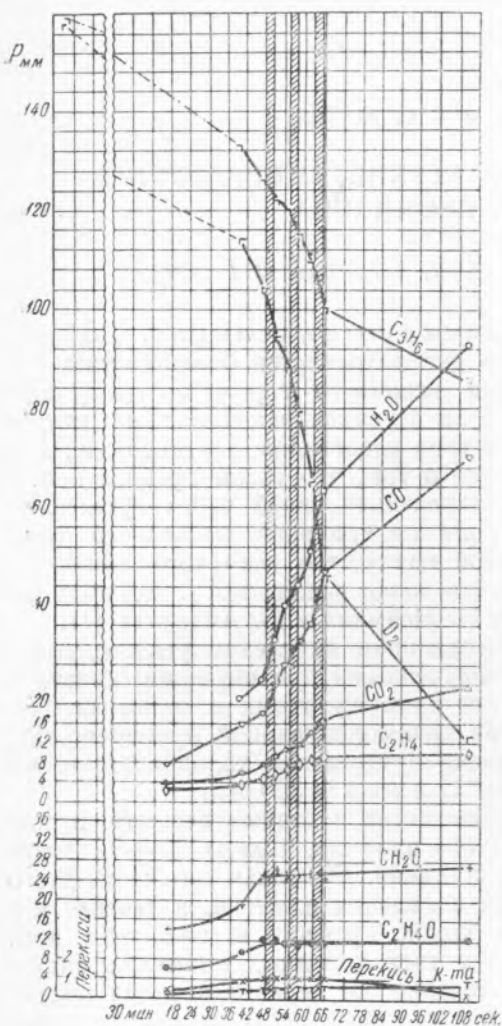


Рис. 1. Окисление смеси $\text{C}_3\text{H}_6 + \text{O}_2$ в холоднопламенной области ($T = 300^\circ \text{C}$, $p = 220$ мм)

что химические механизмы этой реакции в обеих температурных областях резко отличны. Из наиболее современных утверждений подобного рода можно указать на взгляды А. Соколика (2) и Уолша (3), считающих, что существеннейшей стадией холоднопламенного окисления является создание и накопление органических перекисей и что эта стадия отсутствует в верхнетемпературном окислении.

* Под верхнетемпературным окислением углеводородов мы понимаем их медленное окисление, не сопровождающееся холодными пламенами и протекающее при температурах, лежащих выше области холоднопламенного окисления.

Нами была предпринята проверка такой точки зрения. С этой целью дополнительно к описанной выше серии опытов была изучена кинетика расщепления и накопления исходных, промежуточных и конечных продуктов эквимолекулярной пропилено-кислородной смеси при $T = 370^\circ$ (в верхнетемпературной области) и $p_{\text{нач}} = 220$ мм. Результаты опытов представлены на рис. 2.

Сравнение рис. 1 и 2 приводит к заключению о том, что, в противоположность общепринятой точке зрения, существует близкое сходство в механизмах холоднотемпературного и верхнетемпературного окисления пропилена.

Действительно, в обоих случаях: 1) расщепление исходных веществ и накопление конечных (CO , CO_2 и H_2O) идет на протяжении всего процесса и прекращается лишь с израсщеплением подавляющей части имеющегося в исходной смеси кислорода; 2) по ходу реакции возникают одни и те же промежуточные вещества — альдегиды, перекиси, кислоты; 3) к моменту израсщепления примерно одинаковых количеств исходных веществ (около 31 мм C_3H_6 и 53 мм O_2 — см. рис. 1 и 2) количества накапливающихся альдегидов и перекисей достигают максимальных значений; 4) начиная с этого момента и вплоть до конца реакции, эти максимальные количества альдегидов сохраняются неизменными, количества же перекисей спадают до нуля.

Обращает на себя внимание также и тот факт, что абсолютные значения максимальных количеств альдегидов и перекисей, достигаемых по ходу как верхнетемпературной, так и холоднотемпературной реакции, могут считаться в пределах ошибок опыта одинаковыми. Таким образом, если мы выше констатировали в холоднотемпературной области независимость максимальных количеств альдегидов и перекисей от давлений (при $T = \text{const}$), то теперь мы находим независимость этих количеств от температуры, даже при таком изменении последней, которое переводит реакцию в верхнетемпературную область.

Еще одним подтверждением близкого сходства химических механизмов холоднотемпературного и верхнетемпературного окисления пропилена могут служить проведенные нами опыты по прерыванию верхнетемпературной реакции путем выброса смеси из реакционного сосуда в промежуточный с последующим ее возвращением во второй реакционный сосуд, в условия температур и давлений холоднотемпературной зоны. Оказалось, что если только реакция в первом сосуде к моменту выборо-

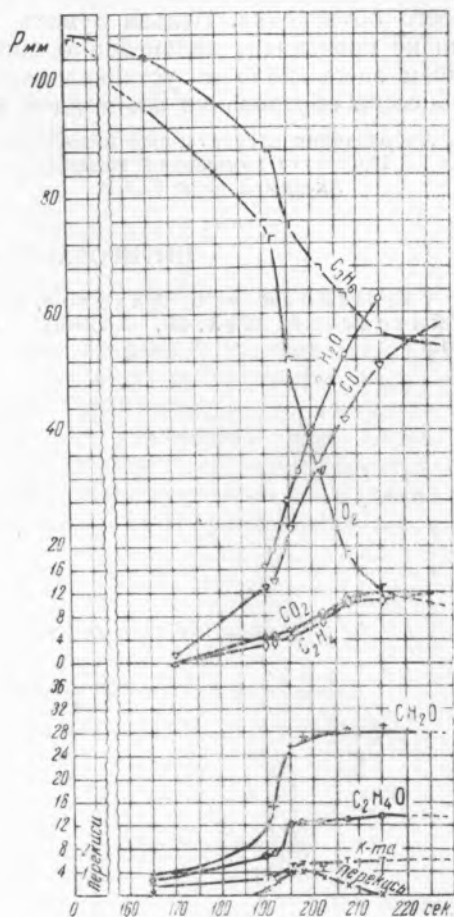


Рис. 2. Окисление смеси $\text{C}_3\text{H}_6 + \text{O}_2$ в верхнетемпературной области ($T = 370^\circ \text{C}$, $p = 220$ мм)

са не была уже близка к концу, то во втором реакционном сосуде вспыхивали холодные пламена.

Результаты проведенного эксперимента приводят к заключению, во-первых, об едином для обеих температурных областей процессе окисления пропилена и, во-вторых, об относительно небольшом значении, которое в ходе этого химического процесса играет холоднопламенная вспышка, осуществляющаяся в нижнетемпературной области.

Факт сохранения количеств альдегидов, накапливаемых в смеси приблизительно к середине реакции (считая по израсходованным исходным веществам), неизменными до конца окисления требует еще своего объяснения. Нельзя думать, что на всей второй половине реакции не происходит дальнейшего образования альдегидов. Очевидно, мы имеем здесь дело с устанавливающимся динамическим равновесием процессов образования альдегидов и дальнейшего их окисления.

Лаборатория элементарных процессов
Института химической физики
Академии наук СССР

Поступило
13 I 1949

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ М. Нейман и Б. Айвазов, ЖФХ, **8**, 88 (1936). ² А. Соколик и С. Янговский, ЖФХ, **20**, 13 (1946). ³ A. Walsch, Trans. Farad. Soc., **43**, 297 (1947).