

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Л. А. РЕПА и В. Я. ШТЕРН

ХОЛОДНОПЛАМЕННОЕ ОКИСЛЕНИЕ ПРОПАНА

(Представлено академиком Н. Н. Семеновым 18 IV 1953)

Холоднопламенное окисление пропана изучалось со смесью $C_3H_8 + O_2$. Экспериментальная и аналитическая методики, которыми мы при этом пользовались, описаны ранее (¹). Окисление проводилось при $T = 280^\circ$ и $p_{нач} = 420$ мм рт. ст. В этих условиях в ходе реакции возникают три холоднопламенных вспышки.

Кинетика изменения давления изображена на рис. 1. Пики на кривой невозможно связать с быстрыми увеличениями и последующими уменьшениями числа частиц в смеси; гораздо вероятнее, что они имеют температурное происхождение. Поэтому мы считаем допустимым провести

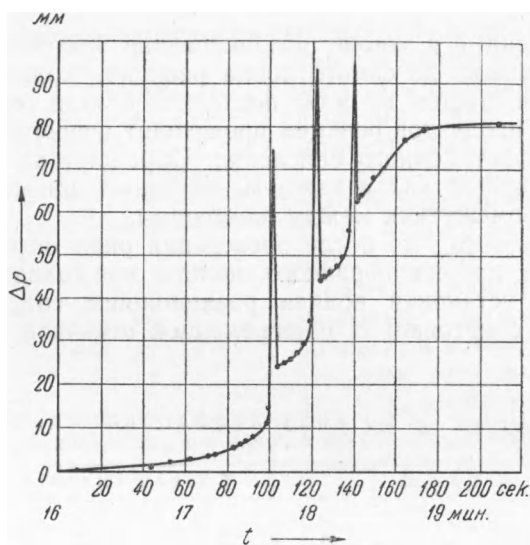


Рис. 1. Кинетическая кривая (Δp —1) холоднопламенного окисления смеси $C_3H_8 + O_2$; $T = 280^\circ$; $p_{нач} = 420$ мм

кинетическую кривую по точкам, дающим прирост давления, не связанный с изменением температуры. При этом получается обычная S-образная кривая, полулогарифмическая анаморфоза которой дает прямую линию (см. рис. 2). Как видно из кривой ω рис. 3, максимум скорости реакции, вычисленной по Δp , совпадает во времени с моментом образования 1-го холодного пламени.

Кинетика накопления стабильных продуктов холоднопламенного окисления приведена в табл. 1. Как следует из данных, измеримая реак-

ция начинается в последней части периода индукции. В противоположность пропилену (2), при окислении которого количества альдегидов и перекисей достигают максимумов к 1-му холодному пламени, в случае пропана накопление этих продуктов продолжается вплоть до 3-го холодного пламени. Начиная с этого момента, дальнейшее накопление альдегидов и перекисей прекращается. При этом количества НСНО

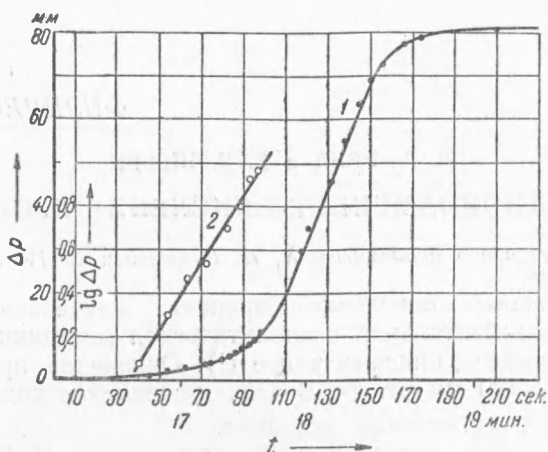


Рис. 2. Кинетическая кривая изменения давления холоднотламенного окисления пропана после среза пиков (1) и ее полулогарифмическая анаморфоза (2). Смесь $\text{C}_3\text{H}_8 + \text{O}_2$; $T = 280^\circ$; $p_{\text{нач}} = 420$ мм

и $\text{CH}_3\text{СНО}$, найденные в момент возникновения 3-го холодного пламени, остаются неизменными до самого конца реакции, количество же перекисей резко уменьшается на этой последней стадии окисления. Накопление остальных продуктов реакции происходит непрерывно на протяжении всего холоднотламенного окисления. Обращает на себя внимание, что скорость прироста СО в каждом холодном пламени значительно больше, чем в промежутках между пламенами.

Интересно отметить, что после проведения ряда опытов наблюдается появление белого порошкообразного налета на холодных коммуникационных частях установки вблизи реакционного сосуда. Осторожным нагреванием (на спиртовке) с одновременной откачкой можно удалить этот налет.

Таблица 1

Анализ смеси $\text{C}_3\text{H}_8 + \text{O}_2$ по ходу холоднотламенного окисления $T = 280^\circ$; $p_{\text{нач}} = 420$ мм (случай трех холодных пламен)

Момент реакции	Состав смеси в мм										
	НСНО	$\text{CH}_3\text{СНО}$	перекися*	$\text{CH}_3\text{ОН}$	кислоты	C_2H_6	C_4H_{10}	H_2	CO	CO_2	O_2
17 мин. 24 сек.	4,3	2,8	1,3	9,2	3	—	—	—	—	—	—
17 мин. 39 сек.	8,5	4,7	2,5	15,8	3,6	—	—	—	—	—	—
Перед 1-м холодн. плам.	12,5	4,9	2,6	17,7	4,6	8,1	3,5	3,5	13,9	6	183
Конец 1-го	16,1	5,5	2,3	25,4	3,8	14	5	3,9	24	8,05	145
Перед 2-м	20,9	6,6	3,6	32	5,3	16,5	6,7	5,1	31,8	11,6	125
Конец 2-го	23,1	7,9	2,4	36	4,3	17	8	6,5	52,5	13,4	92
Перед 3-м	27,0	9,1	3,75	41	5,4	17,9	11	6,2	60,5	19,6	67
Конец 3-го	27,9	9,05	3,2	42	5	20	11,6	7	79	22	51
Конец реакции	26,8	9,0	0,94	45	3,6	21,3	13,2	8,5	102	27	12,5

* Как показал полярографический и химический анализ, перекиси являются приблизительно на 70% перекисью водорода и на 30% — органическими перекисями.

Сравнение полученных результатов с результатами изучения верхнетемпературного окисления пропана (1) приводит к заключению о далеко идущем совпадении в химизме окисления пропана в обеих температурных областях. В обоих случаях общий процесс окисления складывается из собственно окисления пропана и крекинга его. Так например, для верхнетемпературного окисления смеси $C_3H_8 + O_2$ при 350° в конце реакции отношение количества пропана, ушедшего на собственно окисление, к количеству пропана, подвергшегося в рамках общего процесса окисления крекингу, равно 0,65 (3).

Для изученной в настоящей работе холоднопламенной реакции той же смеси соответствующее отношение равно 0,46. Некоторое уменьшение этого отношения вполне естественно, поскольку снижение температуры (при переходе к холоднопламенному окислению) сильнее скажется на крекинговом направлении реакции, чем на окислительном. Продукты же обоих этих направлений верхнетемпературного и холоднопламенного окисления (в том числе и перекиси) совершенно одни и те же.

Далее, при переходе от верхнетемпературного к холоднопламенному окислению пропана не происходит сколько-нибудь значительного изменения и в количественном соотношении

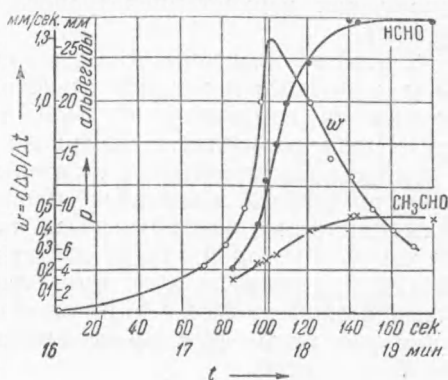


Рис. 3. Скорость изменения давления (кривая ω) и концентрации альдегидов (кривые НСНО и CH_3CHO) по ходу холоднопламенного окисления смеси $C_3H_8 + O_2$; $T = 280^\circ$; $p_{нач} = 420$ мм

продуктов реакции, что доказывается данными табл. 2, относящимися к моменту конца реакции.

При исследовании верхнетемпературного окисления пропана ($C_3H_8 + O_2$, $T = 350^\circ$, $p_{нач} = 282$ мм) было найдено (1), что максимум скорости, вычисленной по приросту давления, приходится на момент времени, в который $\Delta p = 17$ мм, постоянная же концентрация альдегидов и максимальная перекисей приходится на более поздний момент реакции, в который $\Delta p = 30$ мм. Если сходство химических процессов для всей области медленного окисления углеводородов действительно имеет место, то для холоднопламенной реакции пропана можно ожидать такого же несовпадения момента максимума скорости, вычисленной по приросту давления, с моментом достижения постоянных концентраций альдегидов и максимальной концентрации перекисей.

Таблица 2

	Верхне-температурное окисление *	Холодно-пламенное окисление
$\frac{НСНО}{CH_3CHO}$	2,6	3
$\frac{CH_3OH}{CH_3CHO}$	5,6	5,1
$\frac{CH_3OH}{НСНО + CH_3CHO}$	1,5	1,3
$\frac{C_3H_6}{C_2H_4}$	2,3	1,7
$\frac{CO + CO_2}{O_2 \text{ израск}}$	0,69	0,67

* При вычислении отношений использованы аналитические данные, полученные при окислении смеси $C_3H_8 + O_2$ при $T = 350^\circ$ и $p_{нач} = 282$ мм (1).

Это предположение подтверждается нашими данными. Как мы видели выше, максимум скорости холоднопламенной реакции, вычисленной (после срезания пиков) по приросту давления, приходится на момент времени, в который $\Delta p = 15$ мм, а установление постоянных

концентраций альдегидов и максимальной перекисей — на момент, в который $\Delta p = 50$ мм (см. рис. 3). Это, несомненно, является дополнительным подтверждением того, что единый химический процесс составляет основу как верхнетемпературного, так и холоднопламенного окисления пропана.

С этой точки зрения холоднопламенные вспышки являются отражением побочного и незначительного химического превращения, и не ими вызывается измеримое образование и накопление альдегидов и перекисей. Наши результаты прекрасно согласуются с таким представлением о холодных пламенах. Действительно, как было показано выше, накопление альдегидов и перекисей происходит в период только тех холодных пламен, которые накладываются на основной химический процесс в той его части, в которой еще не достигнуты максимальные количества этих продуктов (1-е и 2-е холодные пламена). В случае же, если холодное пламя возникает позже этого момента (например, 3-е холодное пламя), в нем уже не удастся констатировать дальнейшего накопления альдегидов и перекисей.

Поступило
4 IV 1953

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ Н. Я. Черняк, В. Я. Штерн, ДАН, 78, 91 (1951). ² С. С. Поляк, В. Я. Штерн, ДАН, 65, 311 (1949). ³ В. Л. Антоновский, В. Я. Штерн, ДАН, 78, 303 (1951).