

ОБЩАЯ И ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 541.943+547.212

ВЛИЯНИЕ ПОВЕРХНОСТИ РЕАКТОРА НА ГАЗОФАЗНОЕ
ОКИСЛЕНИЕ ЭТАНА

Л. А. ХАЧАТРЯН и А. А. МАНТАШЯН

Институт химической физики АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 24 XI 1977

Изучалось влияние поверхности реактора на газофазное окисление этана в струевых условиях в цилиндрических кварцевых сосудах различных размеров при атмосферном давлении в интервале 313—434°C. В реакторах, промытых плавиковой кислотой и обработанных реакцией окисления метана или этана, при изменении времени контакта наблюдаются резкие переходы от практически незаметной реакции к значительным превращениям (при 434° выгорание этана составляет ~31% от исходной смеси).

В свежих, специально не обработанных реакторах явления скачкообразного изменения скорости процесса не наблюдается.

Рис. 5, библиограф. 4.

При изучении окисления этана в струевых условиях [1] было обнаружено, что в реакторах диаметром больше 3 см богатые горючим смеси при определенных скоростях струи приводят к появлению пульсаций по давлению (в интервале 500—600°), вовлекая в реакцию более 40% исходного вещества—этана. Авторы отмечают, что в реакторах, промытых плавиковой кислотой, это явление не наблюдается. Однако ингибирующее воздействие стенок исчезает после сильного прокаливания реактора. Была установлена также критическая температура—500°, ниже которой пульсации исчезают. Наблюдаемый режим в [1] назван холоднопламенным окислением.

Аналогичное явление было отмечено при окислении метана в струевых условиях в цилиндрическом пирексовом реакторе ($l=33$ см, $d=8$ см) при 465 и 485° [2].

Изучению явления резкого перехода от практически незаметной реакции к значительным превращениям при окислении этана посвящена и настоящая работа. Однако в отличие от [1] нам удалось наблюдать это явление как в реакторах, промытых плавиковой кислотой, но обработанных в течение длительного времени реакцией окисления этана или метана, так и при значительно более низких температурах, чем критическая температура, отмеченная в [1]. Опыты проводились

в струевых условиях в цилиндрических кварцевых сосудах различных размеров при атмосферном давлении. Стенки реактора предварительно промывались слабым водным раствором плавиковой кислоты, затем в течение длительного времени (2 месяца) обрабатывались путем проведения термической реакции окисления метана или этана. Продукты реакции и исходные вещества в реагирующей смеси анализировались хроматографически. Методики опытов и анализа продуктов подробно описаны в [3].

В большом реакторе, использованном нами ($d=6,9$ см, $V=750$ см³) явление скачкообразного изменения скорости наблюдалось при больших временах контакта, достигающих 6 мин. 50 сек. при 355 (C₂H₆:O₂=2:1). При меньших временах контакта анализируемые количества продуктов реакции не обнаруживаются. При указанном времени контакта после обработки реактора потоком реагирующих газов в течение 1,5 часа наблюдаются резкое возрастание выхода продуктов и столь же резкое расходование этана и кислорода. Скачкообразное изменение превращения сопровождается сильным тепловыделением. Только с помощью автоматического терморегулирования удается проводить реакцию в изотермических условиях.

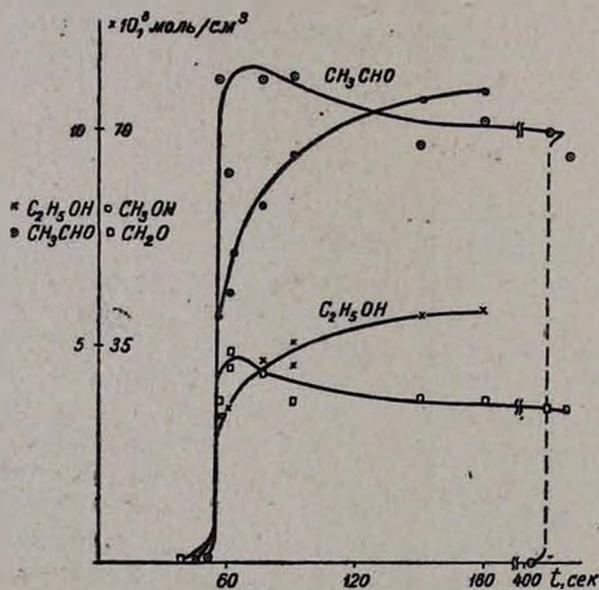


Рис. 1. Кинетические кривые накопления кислородсодержащих продуктов. Смесь 2C₂H₆:O₂, T=355°C, давление атмосферное.

Если эксперимент начать с больших времен контакта и идти по пути его снижения (обратный эксперимент), то сразу устанавливаются высокие выходы продуктов, мало изменяющиеся с уменьшением времени контакта (рис. 1,2). Далее при определенных скоростях струи дальнейшее ее увеличение приводит к резкому опадению выходов и ско-

рость реакции становится ничтожно малой, но теперь уже при значительно меньших временах контакта ($t_x \approx 54$ сек. вместо 6 мин. 50 сек. в прямом эксперименте). Таким образом, в данном случае сильно сокращается период индукции (рис. 1,2). Если после этого повторить прямой эксперимент, т. е. идти по пути увеличения времени контакта, то период индукции вновь возрастает до прежнего значения—6 мин. 50 сек. Воспроизводится и обратный эксперимент.

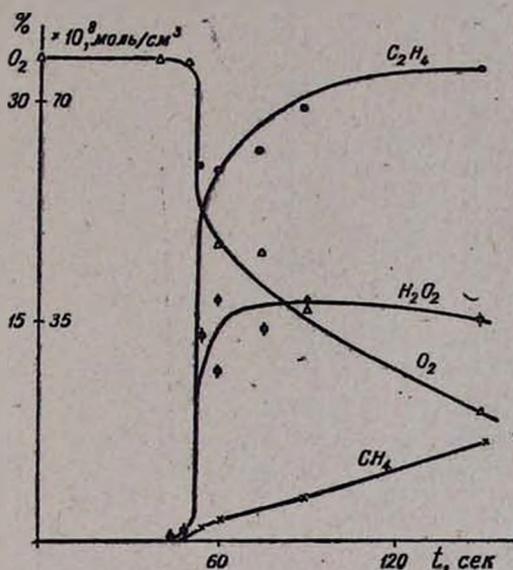


Рис. 2. Кинетические кривые накопления продуктов: C_2H_6 , H_2O_2 , CH_4 и расходования кислорода. Смесь $2C_2H_6 : O_2$, $T=355^\circ C$, давление атмосферное.

При понижении температуры до 313° уменьшение выхода продуктов при увеличении скорости струи наблюдается уже при 70 сек. С повышением температуры изменяется также разность периодов индукции в прямом и обратном экспериментах. При 434° (смесь $2,5 C_2H_6 : O_2 : 3N_2$, давление атмосферное) эта разница исчезает и кинетические кривые, полученные в прямом и обратном экспериментах, совпадают (рис. 3—5). В этом случае, начиная с $t_x \approx 60$ сек., незначительные изменения времени контакта приводят к резкому возрастанию выхода продуктов и столь же резкому расходу этана и кислорода (при $t_x = 64$ сек. выгорание этана составляет $\sim 31\%$ исходной смеси, кислорода $\sim 86,5\%$).

При 434° появляется новый ряд продуктов (рис. 5), которые в анализируемых количествах при более низких температурах не обнаруживались. Трудно сказать что-либо об их связи с наблюдаемым явлением критического, скачкообразного изменения превращения. Однако можно предполагать, что продукты реакции при высоких температурах обрабатывают поверхность реактора более эффективно и приводят к сокращению периода индукции. Необходимо отметить также,

что увеличение температуры не только уменьшает разность периодов индукции в прямом и обратном экспериментах, но и в целом сокращает период индукции реакции и увеличивает выгорание в режиме скачкообразного изменения.

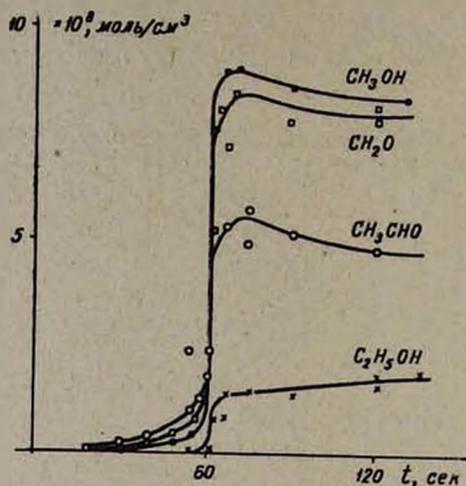


Рис. 3. Кинетические кривые накопления кислородсодержащих продуктов. Смесь $2,5\text{C}_2\text{H}_6 : \text{O}_2 : 3\text{N}_2$, $T=434^\circ\text{C}$, давление атмосферное.

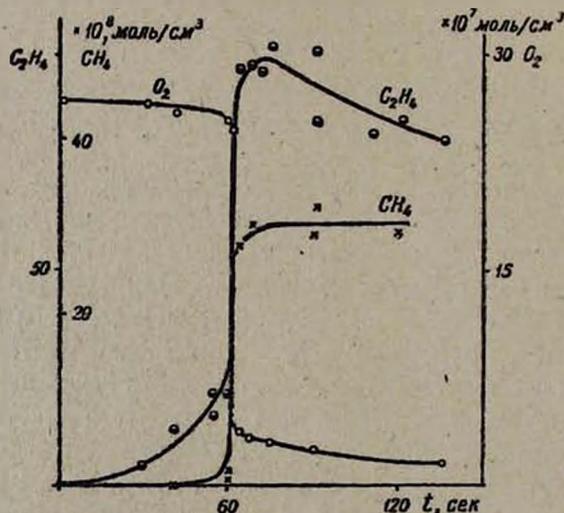


Рис. 4. Кинетические кривые накопления продуктов: C_2H_4 , CH_4 и расхода кислорода. Смесь $2,5\text{C}_2\text{H}_6 : \text{O}_2 : 3\text{N}_2$, $T=434^\circ\text{C}$, давление атмосферное.

Для установления влияния размеров сосуда на наблюдаемые закономерности изучалось окисление этана в реакторе меньших размеров ($d \approx 4 \text{ см}$, $V=210 \text{ см}^3$, промытый HF), поверхность которого долгое время обрабатывалась термической реакцией окисления метана. Даже после такой обработки, когда в реакторе с $d=6,9 \text{ см}$ ($V=$

$=750 \text{ см}^3$) было возможно наблюдать протекание реакции в режиме скачкообразного изменения скорости процесса, было зафиксировано только едва заметное превращение реагирующей смеси при 355° (смесь $2\text{C}_2\text{H}_6:\text{O}_2$, $P_{\text{общ}} = \text{атм.}$).

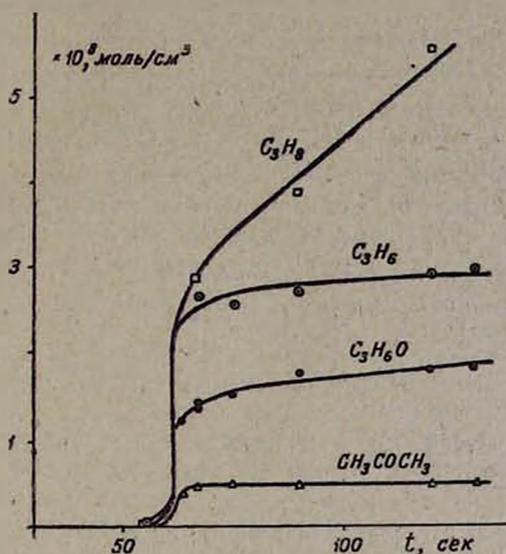


Рис. 5. Кинетические кривые накопления продуктов: C_3H_8 , C_3H_6 , $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$ и CH_3COCH_3 . Смесь $2,5\text{C}_2\text{H}_6:\text{O}_2:3\text{N}_2$, $T=434^\circ\text{C}$, давление атмосферное.

Однако обработка поверхности путем проведения реакции при более высокой температуре (405°) с последующим медленным снижением ее позволило при 355° вновь наблюдать скачкообразное изменение скорости процесса. Опыты в сосуде с большим диаметром ($d=6 \text{ см}$, $V=485 \text{ см}^3$), который после промывки 5% водным раствором плавиковой кислоты не обрабатывался специально медленной реакцией, при 380° показали, что пропускание реакционной смеси в течение нескольких дней через реактор не приводит к обработке ее поверхности и заметным превращениям. Реакция протекает только при температурах выше 400° . При понижении температуры до 355° реакция снова исчезает и скачкообразного изменения скорости не наблюдается.

Эти данные указывают на сильную зависимость протекания реакции от размеров реактора и состояния поверхности («свежая» или «старая», обработанная). В связи с этим можно отметить результаты, полученные Ноксом и Норришем, отмечающих, что возникновение холодных пламен в этан-кислородных смесях в статических условиях возможно наблюдать при $300\text{—}380^\circ$ в реакторах больших объемов и давлениях выше 600 тор (если в реагирующей смеси процентный состав этана большой) [4].

ՌԵԱԿՏՈՐԻ ՄԱԿԵՐԵՍԻ ԱՋԴԵՑՈՒԹՅՈՒՆԸ ԷԹԱՆԻ
ԳԱՋԱՑԱԶ ՕՔՍԻԴԱՑՄԱՆ ՎՐԱ

1. Ա. ԿԱԶԱՑՐՅԱՆ Ե Ա. 2. ՄԱՆԹԱՇՅԱՆ

313÷434 ջերմաստիճանային տիրույթում մթնոլորտային ճնշման տակ ուսումնասիրվել է ռեակտորի մակերեսի ազդեցությունը էթանի գազաֆազ օքսիդացման վրա շիթային պայմաններում: Տոտրաջրածնական թթվի լուծույթով ողողված և մեթանի կամ էթանի թերմիկ օքսիդացման ռեակցիայով մշակված ռեակտորներում կոնտակտի ժամանակի փոփոխությունից նկատվում են կտրուկ, թռիչքաձև փոփոխություններ զործնականորեն աննշարելի ռեակցիայից դեպի մեծ փոխարկումներ (43±°C-ում էթանի ծախսը կազմում է ~31% $\tau=64$ վայրկյանի դեպքում): Թարմ, հատուկ չմշակված ռեակտորներում սրտոցեսի արագության թռիչքաձև փոփոխություն չի նկատվում:

THE INFLUENCE OF THE REACTION VESSEL SURFACE
ON THE GAS PHASE OXIDATION OF ETHANE

L. A. KHACHATRIAN and A. H. MANTASHIAN

The influence of the surface of different reaction vessels on the gas phase oxidation of ethane was studied in flow system at atmospheric pressure and in the temperature range of 313—434°C.

A sharp change from a practically unmeasurable reaction to a considerable conversion was observed on varying the contact time (at 434°C and $\tau_{\text{cont}}=64$ sec. the consumption of ethane was 31%) in vessels treated with hydrofluoric acid and then by thermal oxidation reaction of methane or ethane. This did not occur in fresh, untreated reactors.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. J. A. Gray, J. Chem. Soc., 1953, 741.
2. B. Meriaux, M. Lucquin, C. r., Serie C, 261 (1976).
3. А. А. Манташян, Л. А. Хачатрян, О. М. Ниазян, Арм. хим. ж., 31, 49 (1978).
4. J. H. Knox, R. G. W. Norrish, Trans. Far. Soc., 50, 928 (1954).