

ОБЩАЯ И ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 541.124.7+547.214

ЗАКОНОМЕРНОСТИ НАКОПЛЕНИЯ РАДИКАЛОВ
 В ХОЛОДНЫХ ПЛАМЕНАХ БУТАНОВ

Т. Р. СИМОНЯН и А. А. МАНТАШЯН

Институт химической физики АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 17 IV 1979

Изучены стабилизированные холодные пламена нормального и изобутанов. Установлено, что в этих условиях возникают высокие концентрации радикалов ($>10^{14}$ см $^{-3}$), намного превышающие концентрацию в медленной реакции. С изменением температуры концентрация радикалов в холодном пламени проходит через максимум (350—360°). Основные зависимости совпадают с данными, ранее полученными в стабилизированных пламенах пропана, и позволяют делать общие заключения о причинах, приводящих к возникновению и затуханию холодных пламен в углеводородах.

Рис. 2, библиограф. ссылки 7.

Недавно в стабилизированном холодном пламени пропана были обнаружены высокие концентрации перекисных радикалов ($>10^{14}$ см $^{-3}$) типа RO $_2$. Измерения показали, что в медленной реакции непосредственно перед возникновением холодного пламени концентрация радикалов в десятки раз ниже, чем в самом пламени [1—3]. Установлено также, что с повышением температуры пламени концентрация радикалов проходит через максимум и затем падает [2]. Полученные данные о поведении радикалов показывают, что возникновение холодного пламени имеет цепную природу и что затухание его связано с переходом реакции в область отрицательного температурного коэффициента скорости реакции в результате повышения температуры пламени [2, 3].

Установление общих и отличительных черт закономерностей накопления радикалов в процессах холоднотемпературного окисления углеводородов различного строения, очевидно, поможет полнее понять природу этого интересного явления.

Объектом исследования в настоящей работе были выбраны следующие после пропана углеводороды—бутаны нормального и изостроения, окисление которых сопровождается большими тепловыделениями, чем окисление пропана. Как было показано в [4], в стабилизированных пла-

менах бутанов в результате саморазогревов возникают сложные температурные профили. Кроме того, области давлений и температур, при которых возникают холодные пламена у этих углеводородов, несколько отличаются [5].

Для изучения поведения радикалов в режиме холоднотемпературного окисления использовалась подробно описанная в работах [1, 2] методика стабилизации холодного пламени в двухсекционном реакторе с применением кинетического метода вымораживания радикалов [6]. Экспериментальная установка позволяла независимо регулировать температуру обеих частей реактора, выполненного из молибденового стекла ($d_1=d_2=6$ см, $l_1=31$ см, $l_2=8$ см), путем осуществления отдельного подогрева [2]. В результате саморазогревов в ячейке стабилизированного холодного пламени устанавливаются асимметричные температурные профили с максимальным градиентом температуры до $60-70^\circ$ в случае нормального и до 35° в случае изобутана [4]. По этой причине при изучении температурной зависимости накопления радикалов температура среды измерялась в точке отбора радикалов, непосредственно у кончика зонда, с помощью которого небольшая доля газов отбиралась на вымораживание. Хромель-алюмелевая термопара ($d=0,2$ мм) была помещена в тонкостенный стеклянный чехол. В экспериментах использовались углеводороды высокой чистоты промышленного производства. Реагирующая смесь во всех случаях содержала углеводород и кислород в соотношении 1 : 1.

Для установления природы радикалов, образующихся при окислении бутана, регистрация спектров ЭПР проводилась на радиоспектрометре РЭ-1306. Опыты в этих целях проводились в статических условиях в области холоднотемпературного окисления при начальной температуре 315° и давлении 280 тор для *изо*- C_4H_{10} и 290° и 220 тор—для *н*- C_4H_{10} . Эти условия были выбраны исходя из наилучшего режима вымораживания и регистрации радикалов. При этом в процессе окисления изобутана возникали три холоднотемпературные вспышки, а нормального бутана—одна.

Спектры ЭПР вымороженных радикалов (рис. 1) показывают, что значительную долю в смеси образующихся перекисных радикалов в обоих случаях составляют метилперекисные (рис. 1а и б). Для сравнения на рис. 1 в приводится спектр ЭПР перекисных радикалов, вымороженных из реакции окисления метана ($T_{исх.}=433^\circ$, $P_{исх.}=420$ тор) и зарегистрированных на том же радиоспектрометре.

На рис. 2 приведены результаты по температурной зависимости радикалов в стабилизированных холодных пламенах нормального и изобутанов. Опыты проводились в описанном выше реакторе, причем температура в первой ячейке реактора поддерживалась постоянной. В случае изобутана она составляла 309° , а нормального 282° . Времена контакта в первой ячейке равнялись 21 и 26 сек., а давление 280 и 216 тор, соответственно. Скорости газового потока в реакторе во всех случаях лежали в пределах $1,2-1,7$ см/сек.

Данные по концентрации радикалов в холодном пламени бутанов (рис. 2) приводятся начиная с температур, несколько превышающих температуру в предпламенной зоне. В стабилизированном холодном пламени пропана при применении той же методики удалось получить данные по радикалам при температуре, равной температуре в предпламенной зоне [2]. Это было возможно благодаря относительно небольшим разогревам, не приводящим в случае пропана к резким температурным градиентам. В нашем же случае для отвода значительно большего количества тепла, выделяемого в холодных пламенах бутана, приходится существенно снизить подогрев зоны пламени. В результате значительного снижения температуры стенок второй ячейки реактора пламя гаснет. По этой причине наименьшая температура пламени, достигнутая в точке отбора радикалов, фиксированной во всех опытах, все же превышала температуру в предпламенной зоне на 20—30°.

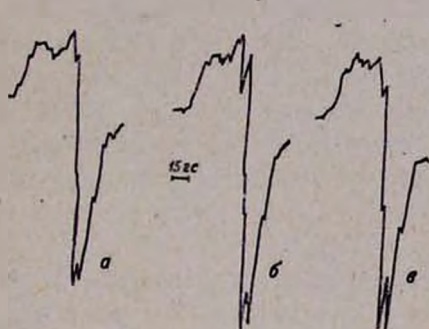


Рис. 1. Спектры радикалов, вымороженных из реакции окисления углеводородов в статических условиях: а — нормальный бутан, б — изобутан, в — метан.

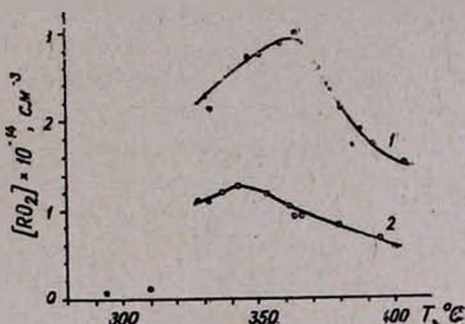


Рис. 2. Зависимость концентрации радикалов от температуры в стабилизированном холодном пламени: 1 — нормальный бутан, 2 — изобутан.

Данные, представленные на рис. 2, тем не менее, показывают наличие большого скачка концентрации радикалов при переходе от предпламенной области в зону холодного пламени, как это было установлено и при изучении холодного пламени пропана [2, 3]. Как и в случае пропана, концентрация радикалов в пламени с повышением температуры возрастает и затем проходит через максимум. Увеличение концентрации радикалов при переходе от медленной реакции к пламени в точке максимума для $n\text{-C}_4\text{H}_{10}$ достигает 48 раз, а $\text{изо-C}_4\text{H}_{10}$ —11 раз. В случае пропана это отношение составляло 40 [2]. Следует отметить, что при изменении температуры пламени концентрация радикалов и яркость свечения меняются симбатно, как это наблюдалось и в случае пропана.

В холодном пламени пропана при тех же условиях проведения реакции, что и в наших экспериментах, максимальная концентрация радикалов достигалась при температуре пламени 350°. Из данных, представленных на рис. 2, следует, что и в холодных пламенах бутанов макси-

мальная концентрация радикалов достигается при тех же температурах (350—360°). Эти результаты, очевидно, свидетельствуют об общности причин, приводящих к появлению и затуханию холодных пламен во всех изученных случаях и подтверждают сделанный вывод [2, 3] о том, что возникновение пламени имеет цепную природу, а затухание его связано с переходом реакции в область отрицательного температурного коэффициента (ОТК) по мере возрастания температуры пламени. Последний вывод основан на том факте, что температурные зависимости концентрации радикалов в холодном пламени в обоих изученных случаях, как и данные по холодным пламенам пропана, совпадают с температурной зависимостью максимальной концентрации радикалов в медленной реакции окисления пропана в области ОТК [7]. Скачкообразное изменение концентрации радикалов при переходе от медленной реакции к холодному пламени в условиях малых степеней выгорания исходных веществ свидетельствует о цепной природе явления холодных пламен. Выгорание углеводорода в холодном пламени пропана не превышало 3—5% [3], здесь же достигает 10% в случае изобутана и 23% в случае нормального бутана. Увеличение выгорания исходных веществ при переходе от пропана к бутанам является следствием отличий в реакционной способности этих углеводородов. Действительно, согласно экспериментальным данным, с ростом температурных градиентов при переходе от одного углеводорода к другому растет и степень выгорания в пламени.

Величина температурного градиента, устанавливающегося в зоне холодного пламени, естественно, зависит также от теплоотвода в окружающую среду. С целью измерения потока тепла, рассеиваемого через стенки реактора, измерялась разность температур на внутренней и внешней поверхностях в одной точке реактора в условиях стабилизированного холодного пламени. Разность температур в случае нормального бутана оказалась равной 10,7°, в случае изобутана—2,5°, при максимальной температуре стабилизированного холодного пламени $\approx 382^\circ$ в обоих случаях. Оценка показывает, что количество тепла, отводимого через стенку реактора, на порядок превышает тепло, расходуемое на дополнительный подогрев смеси во второй ячейке реактора. Поэтому тепловой эффект можно в первом приближении приравнять к теплу, отводимому через стенки реактора.

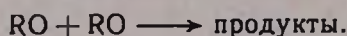
Поскольку измерение ΔT производилось в одних и тех же точках на внешней и внутренней поверхностях реакционной ячейки, то отношение тепловых потоков для двух случаев оказывается равным отношению разностей температур на стенке ΔT_1 и ΔT_2 :

$$\frac{Q_{\text{н-с,н.н.}}}{Q_{\text{л-с,н.н.}}} = \frac{\Delta T_1}{\Delta T_2} = 4,3$$

Отношение суммарных концентраций перекисных радикалов в тех же условиях, по данным рис. 2, составляет

$$\frac{\sum [\text{RO}_2]_{\text{н-С}_4\text{H}_{10}}}{\sum [\text{RO}_2]_{\text{изо-С}_4\text{H}_{10}}} = 2,4$$

Полученные величины лучше согласуются, если считать, что тепловой эффект реакции пропорционален квадрату концентрации радикалов, а не ее первой степени. Это может свидетельствовать в пользу предположения [2, 3] о том, что основные тепловыделения в холодных пламенах обусловлены нелинейными реакциями радикалов, такими как



ՌԱԴԻԿԱԼՆԵՐԻ ԿՈՒՏԱԿՄԱՆ ՕՐԻՆԱԶԱՓՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԸ ՐՈՒՏԱՆՆԵՐԻ ՍԱՌԸ ԲՈՑԵՐՈՒՄ

Տ. Ռ. ՍԻՄՈՆՅԱՆ Ե Ա. Հ. ՄԱՆԹԱՇՅԱՆ

Ուսումնասիրված են նորմալ և իզոբուտանների ստաբիլացված սառը բոցերը, որտեղ հայտնաբերված են ռադիկալների բարձր կոնցենտրացիաներ ($>10^{14}$ սմ $^{-3}$), շատ ավելի գերազանցող դանդաղ օքսիդացման ժամանակ եղած կոնցենտրացիային: Ցույց է տրված, որ ռադիկալների կոնցենտրացիան հասնում է իր մաքսիմալ արժեքին՝ 350—360°-ին: Ստացված հիմնական օրինաչափությունները համընկնում են պրոպանի ստաբիլացված սառը բոցին վերաբերվող տվյալների հետ: Այդ թույլ է տալիս անել ընդհանուր եզրակացություններ ածխաջրածիններում սառը բոցերի առաջացման և մարման սպառնալիքների մասին:

FREE RADICAL ACCUMULATION BEHAVIOUR IN THE COOL FLAMES OF BUTANES

T. R. SIMONIAN and A. H. MANTASHIAN

The stabilized cool flames of normal and isobutanes have been studied. It has been established that under these conditions a very high concentration ($>10^{14}$ cm $^{-3}$) of free radicals arises which is significantly higher than that observed in the slow oxidation reaction.

The concentration of radicals in the cool flames of these hydrocarbons was shown to increase continuously with the temperature, reaching a maximum at 350—360°, and then to decrease again. These results coincide with those concerning the stabilized propane cool flames. Consequently a conclusion was made as to the causes of cool flame formation and fading in hydrocarbons.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. П. С. Гукасян, А. А. Манташян, Р. А. Саядян, Физика горения и взрыва, 12, 789 (1976).
2. А. А. Манташян, П. С. Гукасян, ДАН СССР, 234, 379 (1977).
3. А. А. Манташян, П. С. Гукасян, Р. А. Саядян, II Всесоюзное совещание по газофазной кинетике, Тезисы докладов, Черногловка, 1978. А. А. Mantashyan, P. S. Gookasyan, R. H. Sayadyan, V-th International Symp. on Combust. processes, Poland, 1977. p. 24.
4. Т. Р. Симонян, А. А. Манташян, Арм. хим. ж., 32, 691 (1979).
5. Т. Р. Симонян, А. А. Манташян, Физика горения и взрыва, 15, 165 (1979).
6. А. Б. Налбандян, А. А. Манташян, Элементарные процессы в медленных газофазных реакциях, Ереван, 1975.
7. А. А. Манташян, Г. Л. Григорян, А. С. Саакян, А. Б. Налбандян, ДАН СССР, 204, 1392 (1972).