

ОБЩАЯ И ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 541.124+542.943:547.214

СТРУКТУРА ХОЛОДНЫХ ПЛАМЕН
НОРМАЛЬНОГО И ИЗОБУТАНОВ

Т. Р. СИМОНЯН и А. А. МАНТАШЯН

Институт химической физики АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 23 III 1979

Изучены профили температур и концентраций в холодных пламенах нормального и изобутанов. Установлено, что закономерности распределения температур и концентраций радикалов симбатны. В стабилизированных пламенах возникают профили температур более сложной структуры.

Рис. 3, библиографические ссылки 4.

В предыдущей работе [1] было установлено, что при холоднопламенном окислении изобутана в статических условиях по вертикальной оси горизонтально расположенного цилиндрического реактора возникают резко выраженные асимметричные температурные профили. При этом максимум кривой распределения расположен выше горизонтальной оси реактора, ближе к стенке, а температурный скачок на максимуме достигает 70—90° по сравнению с исходной. Позже исследование стабилизированного холодного пламени пропана в струевых условиях показало, что и в этих условиях возникают похожие температурные профили, правда, с относительно небольшими разогревами, не превышающими 27°. В стабилизированных холодных пламенах нормального и изобутанов могут наблюдаться более сильные разогревы по сравнению с пропаном в силу отличий тепловых эффектов этих реакций. Эти вопросы, а также закономерности распределения концентрации радикалов по сечению реактора в условиях, когда возникают асимметричные температурные профили, были предметом настоящего исследования.

Распределение концентрации активных центров в реакторе изучалось методом вымораживания радикалов [2]. Регистрация радикалов производилась на радиоспектрометре ЭПР. Опыты в этом случае проводились в статической системе в цилиндрическом реакторе из молибденового стекла ($d=11$ см, $l=23$ см), предварительно промытом разбавленным раствором HF. Воспроизводимые данные получались уже

после проведения нескольких опытов. Использовались газы высокой чистоты промышленного производства. Исходная смесь как в этих опытах, так и при изучении стабилизированных холодных пламен содержала бутан и кислород в соотношении 1:1. Стабилизированные пламена бутанов изучались на струевой установке. Реакционный узел, состоящий из двух цилиндрических, последовательно соединенных и независимо подогреваемых секций, подробно описан в [3, 4]. В нашем случае реактор имел следующие размеры: $d=6$ см, $l_1=31$ см, $l_2=8$ см. Температура в обеих ячейках реактора измерялась термопарами (хромель-алюмель, $d=0,2$ мм), помещенными в тонкостенные стеклянные чехлы. Температура в первой ячейке, в которой время контакта реакционной смеси соответствовало периоду индукции возникновения холодного пламени, во всех опытах поддерживалась постоянной и равной для *изо*- C_4H_{10} 309, для *n*- C_4H_{10} 282°.

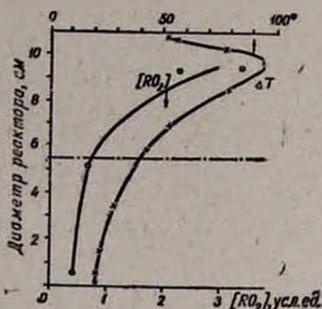


Рис. 1. Профили температуры и концентрации радикалов по вертикальному диаметру сечения реактора при холоднотламенном окислении изобутана в статических условиях. $P_{исх} = 246$ тор; $T_{исх} = 310^\circ C$.

На рис. 1 приводится температурный профиль, возникающий в момент прохождения холодного пламени в изобутан-кислородной смеси в статических условиях [1]. Здесь же даны измеренные значения концентрации радикалов в различных точках по вертикальной оси сечения реактора. Отбор газов на вымораживание с целью накопления и регистрации радикалов производился с соответствующих точек реактора введением специального зонда с диафрагмой. Отбор и накопление производились в течение всей реакции, начиная с момента впуска смеси в реактор и до остановки процесса. Измерения производились при $T_{исх} = 310^\circ$ и $P_{исх} = 246$ тор. Время всего процесса в этих условиях составляло 2,5 мин. В этом промежутке времени последовательно возникают три холоднотламенные вспышки, результатом которых и являются измеренные профили температур и концентраций радикалов. Спектры ЭПР вымороженных радикалов соответствуют спектрам перекисных радикалов RO_2 . Как видно из рисунка, кривые распределения температур и концентраций радикалов в целом симбатны. Этот результат показывает, что химизм пламени и наблюдаемые разогревы взаимосвязаны.

Эксперимент показывает, что значительные разогревы наблюдаются и в стабилизированных пламенах этих углеводородов. Полученные данные приводятся на рис. 2 и 3, на которых по оси абсцисс отложена температура, а по оси ординат — диаметр (вертикальная ось) реактора. Зна-

чения температуры на внутренних стенках реактора, очевидно, соответствуют точкам на двух горизонтальных осях, показанных на рисунках. Температура второй ячейки в разных опытах менялась в широких пределах, а в первой ячейке всегда поддерживалась постоянной (для данной реагирующей системы).

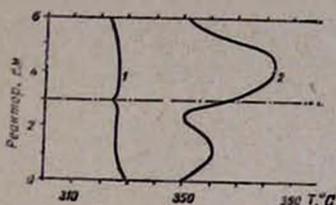


Рис. 2. Профиль температуры по вертикальному диаметру в проточном реакторе: 1 — при прохождении воздуха; 2 — в стабилизированном холодном пламени изобутана.

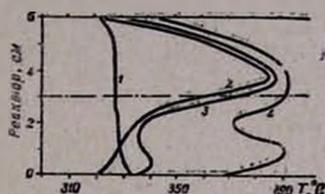


Рис. 3. Профиль температуры по вертикальному диаметру в проточном реакторе: 1 — при прохождении воздуха; 2—4 — в стабилизированном холодном пламени $n\text{-C}_4\text{H}_{10}$ при различных исходных температурах.

На рис. 2 приведены данные для $\text{изо-C}_4\text{H}_{10}$ при 280 *тор*, температуре 309° и времени контакта в 1 ячейке 21 *сек*. Как видим, на температурной кривой появляется второй максимум. Надо отметить, что величина разогревов не превышает 30—35°, т. е. значительно меньше, чем в статике, что, очевидно, обусловлено разными условиями теплоотдачи. Несколько подробнее этот вопрос исследован для случая $n\text{-C}_4\text{H}_{10}$, у которого тепловые градиенты выражены значительно сильнее, по-видимому, в связи с большим тепловым эффектом реакции. Результаты, полученные при $P=216$ *тор*, температуре в 1 части реактора 282° и времени контакта 26 *сек*., приведены на рис. 3. В случае, когда температура пламени относительно низкая (кр. 2), наблюдаются температурные профили, аналогичные получаемым в статических условиях. Максимум на температурной кривой по-прежнему смещен к верхней стенке. С повышением исходной температуры за счет применения подогрева второй ячейки реактора на температурном профиле появляется второй максимум, величина которого увеличивается с повышением температуры во второй ячейке (кр. 3,4). Интересно отметить, что, несмотря на значительный рост температуры стенок, температура на максимуме растет значительно меньше.

Если при тех же условиях через реактор пропускается не реагирующая смесь, а воздух, то температурные профили исчезают (кр. 1 рис. 2 и 3).

Полученные данные свидетельствуют о взаимосвязи цепных процессов и разогревов в холодных пламенах углеводородов. Возникновение сложных температурных профилей ставит необходимость учета влияния градиентов температуры на кинетику химических и тепловых процессов при холоднотламенном окислении.

Ուսումնասիրված է ջերմաստիճանի և ռադիկալների բաշխումը նորմալ և իզո-բուտանների սառը բոցերում:

Ցույց է տրված, որ այդ օրինաչափությունները սիմբատ են: Ստաբիլացված բոցում ջերմաստիճանի բաշխումն ունի ավելի բարդ կառուցվածք:

THE COOL FLAME STRUCTURE OF NORMAL AND ISOBUTANES

T. R. SIMONIAN and A. H. MANTASHIAN

The temperature and radical concentration distribution in the cool flame of normal and isobutanes has been studied. It was established that the nature of both distributions was the same. In stabilized cool flame a more complicated temperature distribution arises.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Т. Р. Симонян, А. А. Манташян, Физика горения и взрыва, 15, 165 (1979).
2. А. Б. Налбандян, А. А. Манташян, Элементарные процессы в медленных газофазных реакциях, Изд. АН Арм ССР, Ереван, 1975.
3. П. С. Гукасян, А. А. Манташян, Р. А. Саядян, Физика горения и взрыва, 12, 789 (1976).
4. А. А. Манташян, П. С. Гукасян, ДАН СССР, 234, 379 (1977).