

նարբերվել են ռադիկալներ: Բոլոր դեպքերում հիմնականում առաջանում են RO_2 պերօքսիդային ռադիկալներ: Հայտնաբերվել են նաև հիդրոպերօքսիդային HO_2 ռադիկալներ: Ռեակցիոն խառնուրդում ԲԲվածնի կոնցենտրացիայի մեծացման հետ նկատվում է CH_3O_2 ռադիկալների կոնցենտրացիայի աճ պերօքսիդային ռադիկալների խառնուրդում:

ACTIVE CENTRES IN THE THERMIC GASPHASE OXIDATION REACTION OF PROPYLENE

R. R. ORIGORIAN, S. D. ARSENTIEV and A. A. MANTASHIAN

Free radicals have been detected in the oxidation reaction of propylene in mixtures of different $C_3H_6:O_2$ ratios in a large region of temperature and pressure. In all cases mainly RO_2 peroxide radicals are formed. Hydroperoxide HO_2 radicals also have been found. An increase in the CH_3O_2 radical concentration in the peroxide radical mixture has been observed with an increase in the oxygen content in the reaction mixture.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. А. А. Манташян, М. А. Бейбутян, А. С. Саакян, А. Б. Налбандян, ДАН СССР, 202, 120 (1972).
2. А. А. Манташян, Л. А. Хачатрян, О. М. Ниазян, ЖФХ, 41, 341 (1977).
3. А. А. Манташян, Л. А. Хачатрян, О. М. Ниазян, Арм. хим. ж., 31, 49 (1978).
4. Е. А. Поладян, Г. Л. Григорян, Л. А. Хачатрян, А. А. Манташян, Кин. и кат., 17, 304 (1976).
5. Т. Р. Симонян, А. А. Манташян, Арм. хим. ж., 32, 757 (1979).
6. M. Carlier, L.-R. Sochet, Comb. and Flame, 25, 309 (1975).
7. С. Д. Арсентьев, А. А. Манташян, Арм. хим. ж., 31, 643 (1978).
8. С. Д. Арсентьев, А. А. Манташян, Арм. хим. ж., 31, 700 (1978).
9. А. А. Манташян, Арм. хим. ж., 32, 417, (1979).
10. W. S. Benson, J. Amer. Chem. Soc., 87, 972 (1965).
11. Е. С. Арцис, Е. И. Евзерихин, С. С. Поляк, В. Я. Штерн, Кин. и кат., 13, 1119 (1972).
12. А. Б. Налбандян, А. А. Манташян, Элементарные процессы в медленных газофазных реакциях, Изд. АН Арм.ССР, Ереван, 1975.

Армянский химический журнал, т. 36, № 1, стр. 28—33 (1983 г.)

УДК 541.124.7+547.214

ОСЦИЛЛЯЦИОННОЕ ОКИСЛЕНИЕ ПРОПАНА В ПОТОЧНОМ РЕАКТОРЕ

I. ЗАТУХАЮЩИЕ ОСЦИЛЛЯЦИИ

С. Г. БЕРНАТОСЯН и А. А. МАНТАШЯН

Институт химической физики АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 23 III 1982

Наблюдены затухающие осцилляции по температуре в газофазной реакции окисления пропана в специальном поточном реакторе, состоящем из двух секций, позволяющем стабилизировать холодное пламя. Показана взаимосвязь между осцилляциями

и стабилизированным режимом холоднотемпературного окисления. Установлены области параметров, при которых возникают осцилляции. Найдена связь между условиями возникновения и характеристиками затухающих осцилляций.

Рис. 4, табл. 1, библиографические ссылки 9.

При газофазном окислении углеводородов в определенном режиме могут наблюдаться последовательные пульсации температуры и давления, а также слабые вспышки свечения. Исследование такого осцилляционного режима реакции, которое может быть рассмотрено как частное проявление холоднотемпературного окисления или сложных воспламенений, очевидно, необходимо не только для полного понимания механизма этих явлений, но и механизма сложных процессов окисления углеводородов в целом. Возникновение осцилляций в результате горения нефтепродуктов как в двигателях внутреннего сгорания, так и при любом технологическом осуществлении экзотермического химического процесса может привести к нежелательным результатам. Вместе с тем умелое управление процессом может позволить направить его в полезное русло.

Явление химических осцилляций, наблюдаемое в процессах окисления углеводородов, интенсивно исследуется как в статических [1, 2], так и в струевых условиях [3—5]. Основные результаты были получены с использованием хорошо перемешиваемого реактора [3—6] (well stirred flow reactor). Недавно в таких условиях на примере окисления пропана [4] были наблюдаемы также затухающие осцилляции, что обычно характерно для статических условий [2].

В настоящем сообщении приводятся данные по осцилляциям в пропан-кислородных смесях, полученные в поточной системе, в реакторе, не снабженном специальным перемешивающим устройством. Использован реактор специальной конструкции, предназначенный для стабилизаций холодного пламени и изучения его характеристик [7], представляющий собой два цилиндрических сосуда из молибденового стекла ($l_1=310$ мм и $l_2=120$ мм) с одинаковым диаметром ($d=62$ мм), последовательно соединенные через узкую трубку ($d=8,5$ мм). Обе секции реактора подогревались отдельно с помощью двух независимо регулируемых электропечей. Пламя стабилизируется во второй секции реактора и не может распространяться в первую секцию—в зону подготовки пламени—в силу высоких линейных скоростей в соединяющей узкой трубке. Для обнаружения быстрых неизотермических явлений были использованы чувствительные термодатчики никром-копаль ($d=0,05$ мм). Поверхности термодатчиков пассивировались посредством нанесения двухслойных слоев этилового эфира ортокремниевой кислоты с промежуточной сушкой при $453-473^\circ\text{K}$ [8]. Термодатчики в ходе работы время от времени извлекались из реактора и снова пассивировались указанным методом, как это рекомендуется в [8]. Поверхность реактора предварительно была обработана плавиковой кислотой (0,1 н). За поведением системы следили по изменениям температуры, непрерывная запись которой производилась с помощью автоматически записывающего устройства. Раздельный и регулируемый подогрев позволял изучать процесс при различных температурах в зоне подготовки пламени $T_1(V_1=818$ см³) и во второй секции реактора $T_2(V_2=330$ см³), в которой возникают осцилля-

ции. Температуры обеих печей независимо измерялись с помощью хромель-алюмелевых термопар и регулировались терморегуляторами. Реагенты пропан и кислород подавались из баллонов и до поступления в реактор перемешивались в специальном смесителе. Опыты проводились для эквимолярной смеси пропана с кислородом. Расходы газов измерялись и контролировались с помощью реометров. Регулирование давления и скоростей потоков осуществлялось посредством металлических и стеклянных вентилей. Время контакта τ парьировалось в диапазоне 10—28 с, а давление—от $3,6 \cdot 10^4$ до $4,5 \cdot 10^4$ Па. При этих условиях осцилляционный режим протекания реакции окисления пропана наблюдается в области 575—608°К.

Были зафиксированы два типа осцилляций: затухающие с переменной частотой и амплитудой колебаний, переходящие затем в стабилизированное холодное пламя, и стабильные, непрерывно повторяющиеся осцилляции с постоянной частотой и амплитудой колебаний. На рис. 1 приведена диаграмма τ (начальная температура T_1 —время контакта τ), на которой разграничены области существования стабильных (б) и затухающих осцилляций (в), а также области медленной реакции (а) и стабилизированного холодного пламени (г).

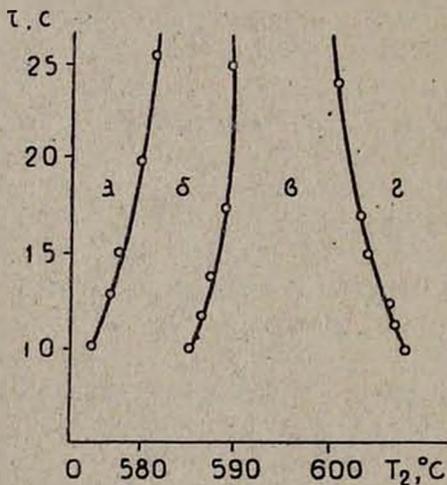


Рис. 1. Области существования различных режимов окисления смеси $C_3H_8 : O_2 = 1 : 1$ при температуре в первой секции реактора $T_1 = 575^\circ K$ и давлении $P = 4,2 \cdot 10^4$ Па, T_2 —начальная температура второй секции реактора; τ —время контакта: а—область медленной реакции, б—незатухающих осцилляций, в—затухающих осцилляций, г—стабилизированного холодного пламени.

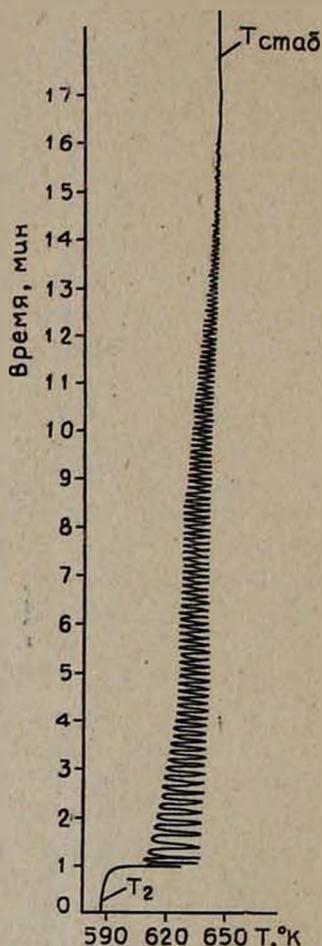


Рис. 2. Затухающие осцилляции в смеси $C_3H_8 : O_2 = 1 : 1$ при $T_1 = 575^\circ K$, $T_2 = 583^\circ K$, $P = 4,2 \cdot 10^4$ Па и $\tau = 12$ с.

В настоящем сообщении приводятся и обсуждаются результаты, полученные при изучении затухающих осцилляций. На рис. 2 показана типичная картина затухающих осцилляций: система переходит в свое устойчивое состояние—стабилизированное холодное пламя—через многократные, ослабевающие с течением времени колебания по температуре.

Таблица

Параметры затухающих осцилляций ($P=4,2 \cdot 10^4$ Па, $T_1=573^\circ\text{K}$)

Начальная температура, $T_2, ^\circ\text{K}$	Время контакта, τ, c	Максимальная амплитуда, $A_m, ^\circ\text{K}$	Число осцилляций, n	Время затухания, $t_{\text{зат}}, \text{c}$	Пороговая температура осцилляций, $T_{\text{пор}}, \text{c}$	Температура стабилизир. холодного пламени, $T_{\text{stab}}, ^\circ\text{K}$
606,5	11,5	3	4	20	656	659
601	11,5	13	11	65	656	656
599	11,5	18	16	100	655	656
594	11,5	22,5	29	180	654	653
591	11,5	26	51	320	650	649
589	11,5	28	67	480	649	648,5
587	11,5	33,5	120	990	647	647
593	13	23	19	200	646	646
593	15	22,5	19	150	648	647
593	18	22,5	17	200	644	639
593	21	24	15	130	645	638
593	26	22	18	150	648	635

Было установлено, что даже незначительные изменения параметров процесса приводят к существенному изменению параметров осцилляций. Как видно из таблицы, при изменении скорости струи и начальной температуры происходит изменение характеристик осцилляций. Так, например, с уменьшением начальной температуры реактора продолжительность протекания процесса в осцилляционном режиме—время затухания $T_{\text{зат}}$ —возрастает (рис. 3), увеличивается число пульсаций n . Увеличиваются также максимальные амплитуда и период колебаний. При этом уменьшается температура, при которой стабилизируется холодное пламя. Дальнейшее понижение начальной температуры ($1-0,5^\circ\text{K}$) приводит к стабильным осцилляциям. Например, при $\tau=11,5 \text{ c}$ и $P=4,2 \cdot 10^4 \text{ Па}$ с понижением температуры от $T_2=587$ до $T_2=586,5^\circ\text{K}$ происходит переход системы от затухающих осцилляций к стабильным (рис. 1). Такой же переход режима затухающих осцилляций к стабильным наблюдается с изменением скорости подачи струи реагентов в реактор. Так, при $T_2=589^\circ\text{K}$ и $P=4,2 \cdot 10^4 \text{ Па}$ с изменением времени контакта от 16 до 18 с система из режима затухающих осцилляций переходит в режим непрерывных осцилляций.

На рис. 4 показано влияние скорости газового потока на процесс. С изменением времени контакта при постоянных значениях температуры и давления ($T_2=593^\circ\text{K}$ и $P=4,2 \cdot 10^4 \text{ Па}$) меняется также форма зату-

хающих осцилляций. В одном случае (рис. 4а), когда $\tau = 13$ с, температура стабилизированного холодного пламени примерно равна максимальной температуре разогрева, т. е. пороговой температуре осцилляции ($T_{\text{пор}}$). Как видно из рис. 4а, максимальная температура во времени практически остается постоянной ($T_{\text{пор}} = 646^\circ\text{K}$). Происходит существенное изменение амплитуды за счет изменения лишь нижнего значения температуры осцилляций. В другом случае, при $\tau = 26$ с (рис. 4в) наблюдается в основном уменьшение верхних значений температуры ($T_{\text{пор}} = 648$, $T_{\text{стаб}} = 635^\circ\text{K}$). Наконец, в третьем случае, при $\tau = 21$ с, изменяются как минимальные, так и максимальные температуры колебаний, и холодное пламя стабилизируется при промежуточных температурах ($T_{\text{пор}} = 645$, $T_{\text{стаб}} = 633^\circ\text{K}$) (рис. 4б).

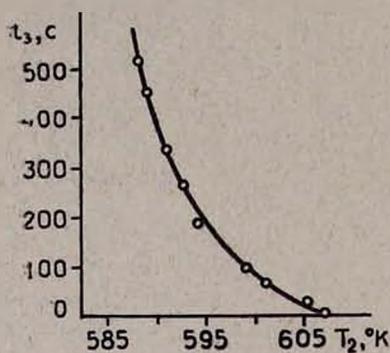


Рис. 3. Диаграмма зависимости времени затухания $t_{\text{зат}}$ от начальной температуры реактора T_2 при $T_1 = 575^\circ\text{K}$, $P = 4.2 \cdot 10^4$ Па и $\tau = 11.5$ с.

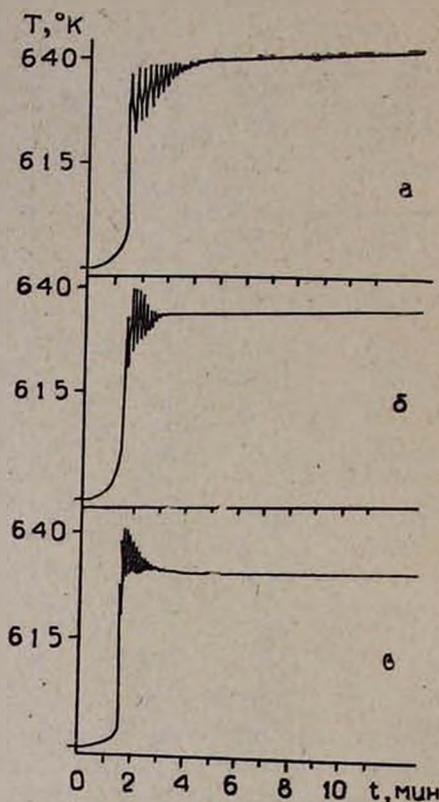


Рис. 4. Виды затухающих осцилляций при $T_1 = 575^\circ\text{K}$, $T_2 = 593^\circ\text{K}$, $P = 4.2 \cdot 10^4$ Па и при различных временах контакта τ : а — 13, б — 21, в — 26 с.

Полученные данные показывают, что в зависимости от времени контакта температура холодного пламени может изменяться, однако при этом верхняя пороговая температура остается практически постоянной (около 648°K при $T_2 = 593^\circ\text{K}$) с точностью 4–6 $^\circ\text{K}$. Пороговая температура осцилляции зависит в значительной степени от давления и меньшей степени от температуры второй секции реактора T_2 .

Осцилляции, переходящие в стабилизированное холодное пламя, могут быть рассмотрены как последовательные холоднотемпературные вспышки, которые приводят к одному и тому же максимальному разогреву при данных начальных условиях. В результате этого верхняя пороговая температура остается практически постоянной. Незначительные отклонения могут быть связаны с изменениями условий теплоотдачи при изменении скорости газового потока. Интересно отметить, что

пороговая температура практически совпадает с температурой, при которой исчезают холодные пламена в пропан-кислородных смесях. По данным [9], повышение температуры стабилизированного холодного пламени пропана до 648—653°K приводит к снижению концентраций радикалов до значений, наблюдаемых в медленной реакции, и затуханию пламени.

ՊՐՈՊԱՆԻ ՕՍՑԻԼՅԱՑԻՈՆ ՕԲՍԵՐՎԱՑՈՒՄԸ ՇԻՔԱՅԻՆ ՊԱՅՄԱՆՆԵՐՈՒՄ

I. ՄԱՐՈՂ ՕՍՑԻԼՅԱՑԻԱՆԵՐ

Ս. Գ. ԲՆՈՆԱԹՈՍՅԱՆ և Ա. Հ. ՄԱՆՔԱՇՅԱՆ

Պրոպանի գազաֆազ օքսիդացման ուռաղցիայում շիթային պայմաններում դիտվել են ջերմաստիճանի մարող օսցիլյացիաներ: Ռեակտորը կազմված է երկու մասից, որը և թույլ է տալիս կայունացնել սառը բոցը: Ցույց է տրվել կայունացված սառը բոցային օքսիդացման ուռիմի և օսցիլյացիաների փոխադարձ կապը: Հայտնաբերվել են պարամետրերի տիրույթները, որոնց ժամանակ առաջացել են օսցիլյացիաներ: Գտնվել է օսցիլյացիաների առաջացման պայմանների և նրանց բնույթների միջև եղած կապը:

OSCILLATORY OXIDATION OF PROPANE IN FLOW REACTORS

I. EXTINGUISHING OSCILLATIONS

S. G. BERNATOSSIAN and A. A. MANTASHIAN

Extinguishing temperature oscillations have been observed in gas-phase oxidation reactions of propane in a special flow reactor consisting of two sections allowing to stabilize the cool flame. A relationship between oscillations and the stable regime of the coolflame oxidation has been established. The region of the parameters at which oscillation occurs has been established. A dependence between the oscillation arising conditions and their nature has been found.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. J. F. Griffiths, B. F. Gray, P. Gray, Thirteenth Symp. (Int.) on Comb., Pittsburgh, Pa, 1971, p. 239.
2. P. Gray, J. F. Griffiths, R. J. Moule, Faraday Symp. Chem. Soc., 1974, 103.
3. B. F. Gray, P. G. Felton, Comb. Flame, 23, 295 (1974).
4. P. G. Lignola, V. Caprio, A. Insola, G. Mondini, Berichte der Bunsen Gesel. für Phys. Chemie, 84, 369 (1980).
5. P. Gray, J. F. Griffiths, S. M. Hasko, P. G. Lignola, Proc. R. Soc., A374, 313 (1931).
6. J. F. Griffiths, P. G. Felton, P. Gray, Fourteenth Symp. (Int.) on Comb., Pittsburgh, Pa, 1973, p. 453.
7. П. С. Гукасян, А. А. Манташян, Р. А. Саядян, Физика горения и взрыва, 12, 789 (1976).
8. В. В. Азатян, А. А. Шаверд, Б. Г. Гусак, Е. И. Интезарови, ДАН СССР, 224, 841 (1975).
9. А. А. Манташян, П. С. Гукасян, ДАН СССР, 234, 379 (1977).