

ОСЦИЛЛЯЦИОННОЕ ОКИСЛЕНИЕ ПРОПАНА В ПОТОЧНОМ РЕАКТОРЕ

II. НЕЗАТУХАЮЩИЕ ОСЦИЛЛЯЦИИ

С. Г. БЕРНАТОСЯН и А. А. МАНТАШЯН

Институт химической физики АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 23 III 1982

Показано, что в реакции окисления пропана в поточных условиях в процессе установления режима стабилизированного холодного пламени система может находиться в режиме непрерывных осцилляций по температуре. Изучены характеристики гармонических и релаксационных осцилляций. Показано, что с изменением времени контакта изменяются амплитуды и частоты колебаний. Установлено, что верхняя пороговая температура при этом остается неизменной. Полученные данные показывают связь между осцилляциями и холодными пламенами, а также указывают на причины затухания холодных пламен.

Рис. 5, табл. 1, библиографических ссылок 14.

Как показано в [1], при окислении пропана в поточном двухсекционном реакторе, предназначенном для стабилизации холодного пламени [2], в определенных условиях в процессе установления режима стабилизированного холодного пламени наблюдаются затухающие осцилляции. Они возникают во второй части реактора, где стабилизируется холодное пламя. Таким образом, в поточном реакторе система переходит в свое устойчивое состояние через осцилляционный режим. Было установлено также, что незначительные изменения параметров могут перевести систему в режим непрерывных стабильных осцилляций с постоянной частотой и амплитудой. В этом режиме процесс может протекать сколько угодно долго.

В настоящем сообщении приведены и обсуждены результаты исследования стабильных осцилляций в том же реакторе при окислении эквивалентной пропан-кислородной смеси. Следует отметить, что незатухающие осцилляции в окислительных процессах были наблюдаемы ранее другими авторами, однако в других условиях [3—5]—в специальных хорошо перемешиваемых реакторах, снабженных мешалкой.

Методика проведения экспериментов и измерений, а также конструкция реактора описаны в предыдущем сообщении [1].

На рис. 1 показана типичная картина зависимости температуры от времени в первой и второй ячейках реактора в процессе возникновения осцилляций. Кривая 1 показывает изменение температуры во второй части в процессе перехода системы в колебательный режим при постоянной температуре в первой части реактора (кр. 2). Как видно, в момент возникновения осцилляции имеют максимальные амплитуду и период, а затем, как и в случае затухающих осцилляций [1], наблюдается уменьшение амплитуды и периода колебаний. Однако со временем изменения

становятся менее заметными и устанавливается режим стабильных незатухающих осцилляций. На рис. 1 стабильные осцилляции приводятся также при больших скоростях записи, что позволяет четче фиксировать характер колебательной кривой.

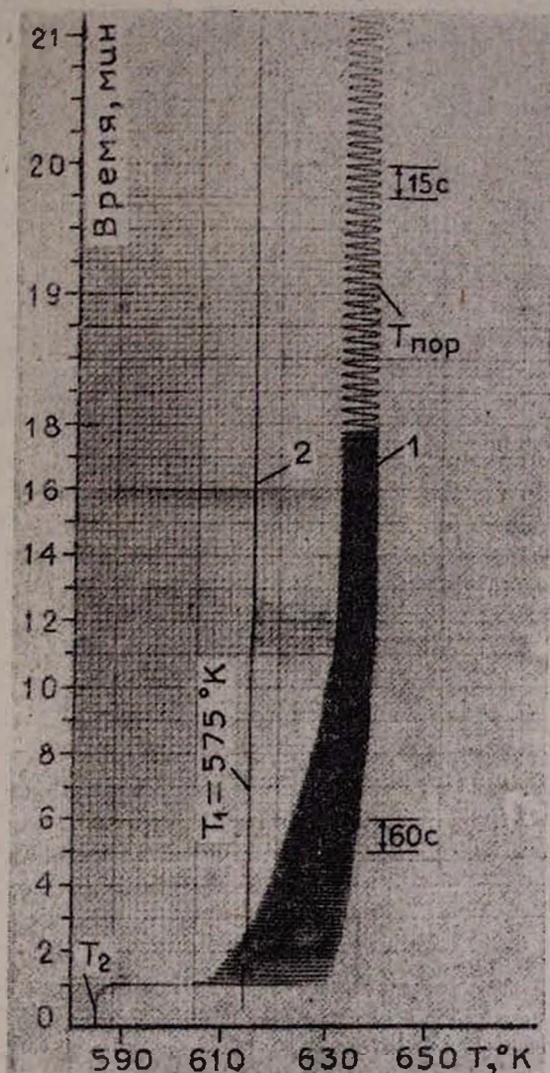


Рис. 1. Установление режима стабильных осцилляций при $P=4,3 \cdot 10^4$ Па, $T_1=575^\circ\text{K}$, $T_2=585^\circ\text{K}$, $\tau=15$ с для смеси $\text{C}_2\text{H}_2:\text{O}_2=1:1$ (T_1 приводится в другом масштабе).

В осцилляционном режиме система чувствительна к изменениям параметров. В возникшем осцилляционном процессе можно изменять амплитуду и частоту колебаний путем изменения температуры в реакторе, скорости подачи реагентов в реактор и давления системы. Отметим также, что, варьируя параметрами, можно нарушить режим стабильных осцилляций и через затухающие осцилляции перейти в режим стабилизированного холодного пламени.

В таблице приведены основные характеристики стабильных осцилляций при изменении параметров системы—времени контакта и начальной температуры второй секции реактора T_2 .

Таблица

Параметры неизотермических осцилляций ($P=4,3 \cdot 10^4$ Па, $T_1=573^\circ\text{K}$)

Начальная температура второй секции реактора, $T_2, ^\circ\text{K}$	Время контакта, τ, c	Максимальная амплитуда, $A_m, ^\circ\text{K}$	Устойчивая амплитуда, $A, ^\circ\text{K}$	Максимальный период осцилляций, T_m, c	Период осцилляций, T, c	Пороговая температура, $T_{\text{пор}}, ^\circ\text{K}$
586,5	12	26,5	7,5	12	6	642
585	12	29,5	16,0	17	8	639
583	12	34,0	24,0	30	10	636
581	12	35,5	28,5	42	13	633
579	12	38,0	33,0	65	16	631
577	12	41,5	37,0	124	26	628
576	12	45,0	38,5	150	32	627
584	11	34	20	27	9	638
584	13	37	25	31	11	638
584	15	45	29	40	15	641
584	19	43	25	29	11	638
584	24	37	20	26	10	642
584	27	37	18	25	9	642

Получены разнообразные по форме осцилляционные кривые. Типичные из них, полученные при различных исходных температурах и различных скоростях струи, показаны на рис. 2 и 3. Как видим, форма осцилляционных кривых при постоянном давлении ($P=4,3 \cdot 10^4$ Па) зависит как от начальной температуры T_2 (рис. 2), так и от времени контакта (рис. 3) при постоянной температуре в первой секции реактора T_1 . С понижением начальной температуры T_2 или с увеличением скорости струи наблюдается увеличение амплитуды и периода колебаний. При малых периодах и малых амплитудах колебания являются более гармоническими и близки по виду к синусоидальным кривым (рис. 2а и 3а). С уменьшением температуры T_2 и изменением времени контакта наблюдаются более сложные—ангармонические колебания, имеющие самые различные формы. Такого типа колебания были предсказаны Франк-Каменецким [6]. Наблюдаемые нами нелинейные колебания, в свою очередь, можно разделить на два типа. В одних случаях форма осцилляционных кривых (рис. 2б и 3б) близка к синусоидальной, хотя и амплитуда колебаний сравнительно резко меняется, тогда как частота колебаний почти не меняется. Как предполагает Франк-Каменецкий, в этом случае нелинейность дифференциальных уравнений в рассмотренной им модели мало влияет на форму осцилляционной кривой и определяет только величину предельной амплитуды колебаний. Такие колебания были названы квазигармоническими. Как показывают наши опыты, колебания, близкие к синусоидальным, характеризуются тем, что их периоды меньше времени

контакта во второй части реактора (рис. 2а, 2б, 3а, 3б). С уменьшением температуры и с изменением времени контакта форма осцилляций меняется. Они становятся все более ангармоническими и переходят в релаксационные колебания (рис. 2в, 3в). В случае релаксационных колебаний их периоды сравнимы или превышают время контакта и могут приближаться ко времени периода индукции возникновения холодного пламени в статических условиях при данном давлении реагирующей смеси. Здесь резкие всплески температуры и свечения чередуются относительно длительными периодами индукции. Принято считать [5], что такие релаксационные колебания по своей природе отличаются от гармонических, имеющих в своей основе термокинетическую природу [6—8]. При релаксационных колебаниях заметны также периодические пульсации по давлению (до 660—800 Па). Пульсации по свечению, наблюдаемые визуально в затемненных условиях, происходят синхронно колебаниям температуры. Максимальная устойчивая амплитуда в релаксационных колебаниях достигает 40°К, а в гармонических значение амплитуды уменьшается до нескольких градусов. Сопоставление множества полученных кривых показывает, что все типы колебаний являются взаимопереходящими.

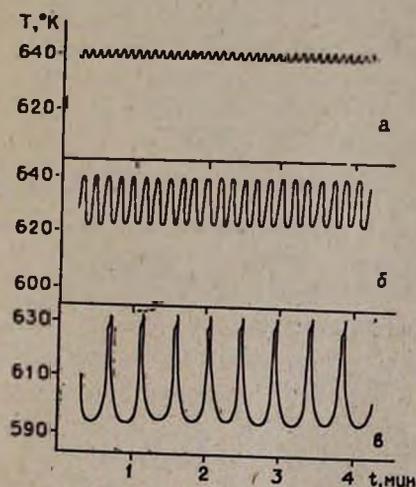


Рис. 2. Типы стабильных осцилляций при $P=4,3 \cdot 10^4$ Па, $T_1=575^\circ\text{K}$, $\tau=12$ с при различных начальных температурах во второй секции реактора T_2 : а — $T_2=585,5$ (период осцилляций $\varphi=5$ с), б — $T_2=584$ ($\varphi=10$ с), в — $T_2=581^\circ\text{K}$ ($\varphi=28$ с).

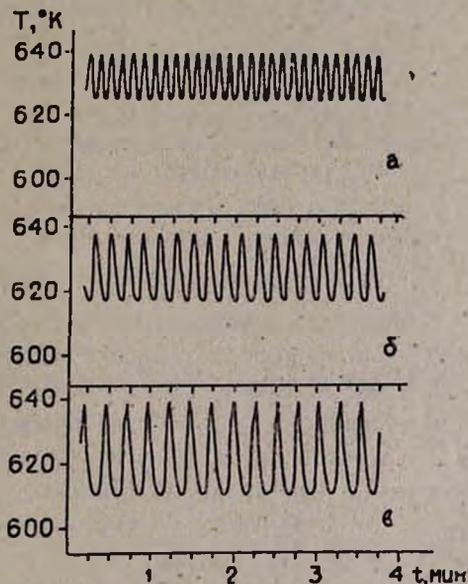


Рис. 3. Типы стабильных осцилляций при $P=4,3 \cdot 10^4$ Па, $T_1=575^\circ\text{K}$, $T_2=584^\circ\text{K}$ и при различных временах контакта τ : а — $\tau=27$ с ($\varphi=9$ с), б — $\tau=21$ с ($\varphi=12$ с), в — $\tau=14,5$ с ($\varphi=16$ с).

На рис. 4 приводятся зависимости амплитуды (кр. 1) и периода (кр. 2) колебаний, а также пороговой температуры (кр. 3) от начальной температуры второй секции реактора при прочих постоянных условиях ($\tau=12$ с, $P=4,3 \cdot 10^4$ Па). Как видим, с повышением начальной темпе-

ратуры происходит уменьшение амплитуды и периода колебаний. При 587°K амплитуда и период колебаний стремятся к нулю и система переходит в стабильный холоднотлаженный режим окисления через затухающие осцилляции. $T=575^\circ\text{K}$ соответствует той наименьшей начальной температуре, ниже которой осцилляции уже не наблюдаются. В приведенном на рис. 4 диапазоне изменения начальной температуры с повышением ее наблюдается соответственно увеличение пороговой температуры.

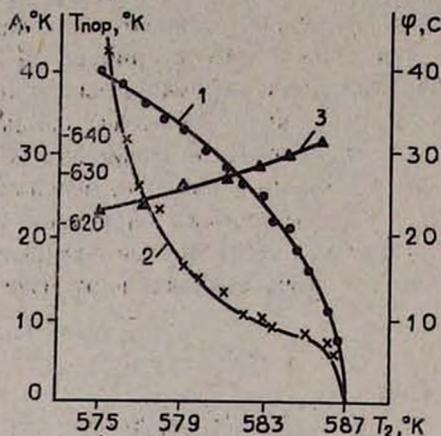


Рис. 4. Зависимость амплитуды A (1), периода φ (2) и пороговой температуры $T_{\text{пор}}$ (3) стабильных осцилляций от начальной температуры во второй секции реактора T_2 при $T_1=573^\circ\text{K}$, $P=4,3 \cdot 10^4 \text{ Па}$, $\tau=12 \text{ с}$.

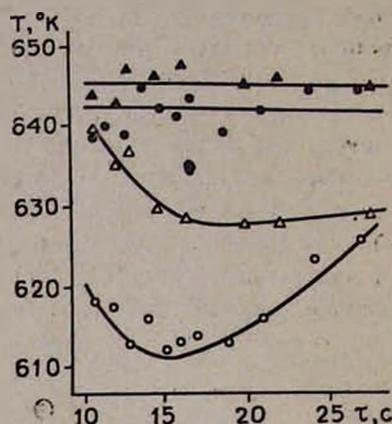


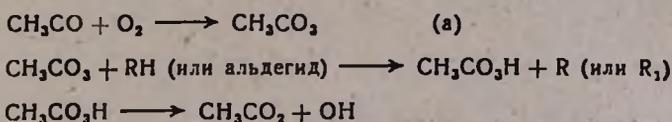
Рис. 5. Зависимость экстремальных температур осцилляций от времени контакта при $T_1=573^\circ\text{K}$ и $P=4,3 \cdot 10^4 \text{ Па}$: Δ — $T_2=586^\circ\text{K}$, \circ — $T_2=584^\circ\text{K}$.

На рис. 5 приводятся максимальные и минимальные значения амплитуд колебаний в зависимости от времени контакта, полученные при 584 и 586°K . Как видим, зависимость амплитуды стабильных осцилляций от времени контакта меняется по сложному закону. Примечательно, что изменение амплитуды происходит за счет уменьшения значения минимума колебаний по температуре, а верхняя пороговая температура остается практически постоянной в пределах 5°K (рис. 5, зачерненные знаки). На наш взгляд, этот результат является важным для установления причин, приводящих к колебаниям.

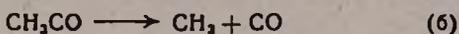
Осцилляционный режим можно рассматривать как последовательные холоднотлаженные вспышки. Как мы видели, частота при прочих постоянных параметрах зависит от скорости потока. При определенных скоростях потока система переходит в режим стабильного холодного пламени. Как видно из экспериментальных данных, максимальная температура, достигаемая системой в таком режиме, не зависит от частоты и амплитуды колебаний. Изменение величины амплитуды происходит только путем изменения нижних значений температуры осцилляций. Система всегда нагревается до максимальной температуры, при которой холодное пламя подавляется из-за перехода реакции в область отрицательного температурного коэффициента скорости реакции.

Холоднопламенные вспышки имеют цепной характер, о чем свидетельствует резкий рост концентрации радикалов с появлением холоднопламенного пламени [9]. Цепной взрыв не развивается до больших глубин превращения, т. к. повышение температуры приводит к уменьшению концентрации радикалов. Такое отрицательное воздействие температуры на концентрацию радикалов и, следовательно, на скорость химической реакции, очевидно, связано с подавлением процессов разветвления [9].

Одной из основных причин, приводящих к явлению отрицательно-температурного коэффициента скорости реакции, как это отмечалось в работах [10—12], может быть конкуренция реакций ацетильных радикалов, которые должны возникать при окислении практически всех углеводородов, и играющих значительную роль при осцилляционном окислении углеводородов [13, 14]. Реакция активных ацетильных радикалов с кислородом может привести к разветвлению по следующей схеме:



В то же время усиливающаяся с повышением температуры реакция распада тех же ацетильных радикалов будет снижать эффективность разветвления



т. к. радикалы CH_3 быстро превращаются в малоактивные CH_3O_2 радикалы



которые, вероятно, не могут приводить к разветвлению.

ՊՐՈՊԱՆԻ ՕՍՑԻԼՅԱՑԻՈՆ ՕՔՍԻԴԱՑԻՄԸ ՇԻՔԱՅԻՆ ՊԱՅՄԱՆՆԵՐՈՒՄ

II. ՉՄԱՐՈՂ ՕՍՑԻԼՅԱՑԻԱՆԵՐ

Ա. Գ. ԲԵՌՆԱՔՈՍՅԱՆ Ե Ա. Հ. ՄԱՆՔԱՇՅԱՆ

Յույց է տրվել, որ պրոպանի օքսիդացման ռեակցիայի կայունացված սառը բոցային հաստատման ժամանակ սխտեմը կարող է գտնվել նաև անընդհատ ջերմաստիճանի օսցիլյացիաների ռեժիմում:

Ուսումնասիրվել են հարմոնիկ և ռելակսացիոն օսցիլյացիաների ընդլայնումը: Յույց է տրվել, որ կոնտակտի ժամանակամիջոցի փոփոխության հետ փոխվում են տատանումների ամպլիտուդան և հաճախությունը:

Պարզվել է սակայն, որ տատանման մաքսիմալ ջերմաստիճանը մնում է անփոփոխ: Ստացված տվյալները ցույց են տալիս կապը օսցիլյացիաների և սառը բոցի միջև, ինչպես նաև սառը բոցի մարման պատճառները:

THE OSCILLATORY OXIDATION OF PROPANE IN FLOW REACTORS

II. STABLE NON-EXTINGUISHING OSCILLATIONS

S. G. BERNATOSSIAN and A. A. MANTASHIAN

It has been shown that in the propane oxidation reaction in a flow reactor during the process of stable coolflame conditions the system can be in a regime of continuous temperature oscillations. The nature of the harmonic and relaxation oscillations have been studied.

It has been shown that changes in the contact time cause alterations in the oscillation amplitude and frequency, while the oscillation maximal temperature remains unchanged. The accumulated experimental data reveal a relationship between the oscillations and the coolflame and also the extinction of the latter,

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. С. Г. Бернатоссян, А. А. Манташян, Арм. хим. ж., 36, 28 (1983).
2. П. С. Гукасян, А. А. Манташян, Р. А. Саядян, Физика горения и взрыва, 12, 789 (1976).
3. P. G. Lignola, V. Caprio, A. Insola, G. Mondini, Berichte der Bunsen Ges. für Phys. Chemie, 84, 369 (1980).
4. P. Gray, J. P. Griffiths, S. M. Hasko, P. G. Lignola, Proc. R. Soc., A 374, 313 (1981).
5. P. Gray, 16th Symp. (Int.) Comb., Cambridge, Mass, 1976, Pittsburgh, Pa, 1976, p. 919.
6. Д. А. Франк-Каменецкий, Диффузия и теплопередача в химической кинетике, Изд. «Наука», 1967, стр. 430.
7. И. Е. Сальников, ЖФХ, 23, 258 (1949).
8. P. Gray, J. F. Griffiths, R. J. Moule, Faraday Symp. Chem. Soc., 1974, № 9, 103.
9. А. А. Манташян, П. С. Гукасян, ДАН СССР, 234, 379 (1977).
10. Н. С. Ениколопян, ДАН СССР, 19, 520 (1958).
11. Е. А. Поладян, А. А. Манташян, Арм. хим. ж., 29, 131 (1976).
12. J. F. Griffiths, A. Firth, P. Gray, 15th. Symp. (Int) Comb., Tokyo, 1974, Pittsburgh, Pa, 1974, p. 1493.
13. B. F. Gray, C. H. Yang, Trans. Faraday Soc., 65, 1614 (1969).
14. M. P. Halstead, A. Prothero, C. P. Quinn. Proc. R. Soc., A322, 377 (1971).

Армянский химический журнал, т. 36, № 1, стр. 40—44 (1983 г.).

УДК 642.043.43 : 541.135

ИЗУЧЕНИЕ РАДИКАЛЬНОГО РАСПАДА ГИДРОПЕРОКСИДА трет-БУТИЛА НА ПОВЕРХНОСТИ ОКСИДА НИКЕЛЯ

Р. А. БАХЧАДЖЯН и И. А. ВАРДАНЯН

Институт химической физики АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 21 X 1982

Исследована реакция радикального распада гидропероксида трет-бутила на поверхности катализатора—оксида никеля—в интервале 388—413°К методами ЭПР и электропроводности. Показано, что оксид никеля является активным катализатором.