

ОСОБЕННОСТИ ОКИСЛЕНИЯ ПРОПАНА В ПРОТОЧНЫХ УСЛОВИЯХ

М. Дж. ПОГОСЯН и А. А. МАНТАШЯН

Институт химической физики АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 22 II 1985

Изучено окисление пропана в проточных условиях в интервале 583—983 К, 300—500 тор ($C_3H_8 : O_2 = 1 : 1$) при разных скоростях газового потока (0,5—4 см/с).

Показано, что при температурах выше температуры, при которой наблюдаются холодные пламена, возникают разогревы ΔT проходящие через максимум с повышением температуры. Этой области протекания процесса предшествуют осцилляции по температуре, сопровождаемые выделением сажи. Изучены профили температур по вертикальному сечению реактора при разных скоростях газового потока.

Рис. 3, библиограф. ссылки 9.

В последние годы были получены новые данные относительно окисления ряда углеводородов—пропана [1, 2], бутана [3, 4], пропилена [5]—в проточных условиях, позволившие сравнивать характеристики процесса в областях медленной и холоднопламенной реакции как по радикалам, так и по разогревам. Установлено, что в режиме стабилизированного холодного пламени возникают высокие концентрации свободных радикалов, превышающие концентрацию в медленной реакции в десятки раз, и что в этих условиях в реакторе устанавливаются асимметричные профили разогревов. С повышением температуры в зоне холодного пламени концентрация радикалов проходит через максимум. При 653—673 К холодное пламя затухает. Симбатно этому меняются разогревы.

В данной работе изучены характеристики процесса окисления пропана в проточных условиях в более широком диапазоне температур 573—983 К и давлений 300—500 тор. Этот диапазон в соответствии с литературными данными охватывает не только области медленного и холоднопламенного окисления, но также область воспламенений [6, 7].

Использовался кварцевый цилиндрический двухсекционный реактор ($d=6$ см, $l_1=30$ см, $l_2=11$ см) с отдельным терморегулируемым электрическим подогревом [1].

С помощью тонких хромель-алюмелевых термопар с пассивированной поверхностью, перемещаемых внутри второй секции реактора по его вертикальной и горизонтальной осям, измерялись температурные профили и температура внешней стенки реактора.

Реагирующая смесь подавалась в реактор из баллонов после предварительного смешивания в стеклянном смесителе в соотношении $C_3H_8 : O_2 = 1 : 1$ при различных скоростях потока— $V=0,5\div 4,0$ см/с.

На рис. 1 приводятся данные по разогревам в реакторе в изученной области температур при $P=300$ тор. С повышением температуры стенок реактора, начиная с 583 К, в реакторе регистрируются асимметричные

температурные профили с максимальными разогревами ΔT , достигающими 22° при $T = 618$ К. С дальнейшим повышением температуры разогревы уменьшаются и при $T_{ст} = 653$ К практически исчезают. Эта область температур совпадает с областью температур стабилизированного холодного пламени, изученной ранее в аналогичном реакторе [1, 4, 8]. При повышении температуры стенок реактора выше 653 К вплоть до $720-733$ К разогревы практически отсутствуют. Эта область температур практически совпадает с областью температур, в которой протекает медленная реакция при данных условиях ($P=300$ тор) на $P-T$ диаграмме, полученной в статических условиях [6]. Согласно литературным данным, выше 720 К начинаются воспламенения. Полученные в данной работе результаты в проточных условиях при температурах выше 720 К показывают возникновение разогрева (рис. 1, кр. 2). С повышением температуры стенок реактора он увеличивается, проходит через максимум и вновь уменьшается, однако полностью не исчезает. Таким образом, повторяется картина, которая наблюдалась при более низких температурах в области холодных пламен. В начале этой области обнаруживаются также осцилляции по температурам. Диапазон изменения амплитуды осцилляций на рис. 1 заштрихован. В работе [9] осцилляции были наблюдаемы при определенных давлениях и скоростях потока при температурах, характерных для холоднопламенного режима окисления. В данной работе обнаружены осцилляции и в области более высоких температур.

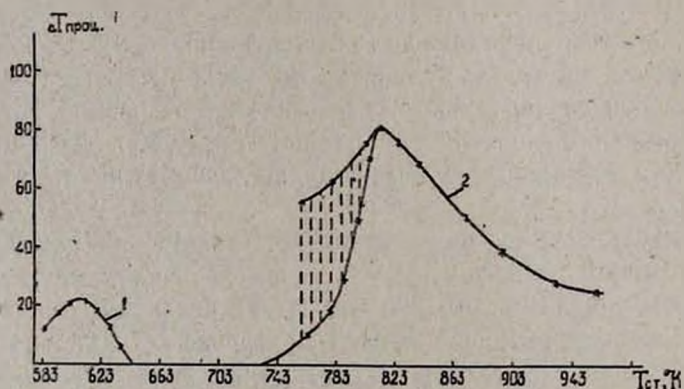


Рис. 1. Зависимость температуры процесса $T_{проц}$ от температуры стенки реактора $T_{ст}$ при окислении пропана в проточных условиях в нижней (кр. 1) и верхней (кр. 2) температурной областях: $V=1$ см/с, $C_3H_8:O_2=1:1$, $P=300$ тор.

Следовательно, окисление пропана в проточных условиях характеризуется двумя областями температур, в которых фиксируются разогревы. Полученные результаты свидетельствуют о том, что при высоких температурах, как и в области холодных пламен, скорость реакции с повышением температуры меняется. В этом случае, однако, ΔT после максимума с повышением температуры, не исчезает полностью. В верхней температурной области, начиная с 720 К, протекание реакции в осцил-

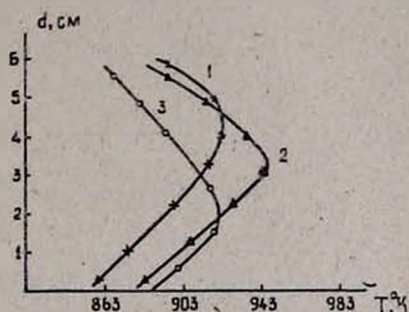
ляционном режиме сопровождается выделением сажи. Образование ее с ростом температуры увеличивается и затем, как и амплитуда осцилляций, уменьшается. При температурах $798 \div 813$ К образование сажи практически прекращается.

Наблюдаемые две области разогревов сближаются с повышением давления реагирующей смеси. При $P=500$ тор после прохождения через максимум в области холодного пламени разогревы ΔT полностью не исчезают.

При всех изученных давлениях наблюдаются осцилляции в области $720 \div 793$ К. Увеличивается образование конечных продуктов—СО и CO_2 .

При высоких давлениях в верхней области температур после максимума с повышением температуры наблюдается резкое увеличение выхода СО, превышающего в 3,5 раза выход СО при повышенных давлениях, но при низких температурах. В то же время выход CO_2 во всем изученном диапазоне изменения давления и температур незначителен.

Рис. 2. Зависимость профиля температуры по вертикальному сечению реактора от скорости потока газов (см/с): 1 — $V=3,5-4$, 2 — $2,17-2,8$, 3 — $<2,8$.



При различных скоростях потока в области высоких температур изучались профили температур по вертикальному сечению реактора. Как было установлено в [8], в зоне стабилизированного холодного пламени пропана по вертикальному сечению реактора устанавливаются асимметричные температурные профили с максимумом, сдвинутым к верхней стенке реактора. Более сложные температурные профили с двумя максимумами в зависимости от скорости газового потока наблюдаются в стабилизированных холодных пламенах бутанов [4].

Результаты, полученные нами при изменении скорости потока газов в реакторе от 0,88 до 4,0 см/с, представлены на рис. 2. При больших линейных скоростях ($3,5 \div 4$ см/с) профили температур асимметричны с максимумом, сдвинутым к верхней стенке реактора, как и в режиме стабилизированного холодного пламени (рис. 2, кр. 1). При скоростях потока $2,17 \div 2,8$ см/с профиль симметричен с максимумом в центре реактора (кр. 2). Дальнейшее уменьшение скорости потока приводит к смещению максимума температуры к нижней стенке реактора (кр. 3). Интересно отметить, что от скорости потока зависит также наблюдаемый максимальный разогрев (ΔT), который меняется по сложному закону (рис. 3). С увеличением скорости потока разогревы увеличиваются, проходят через максимум. Это обстоятельство также указывает на сложную взаимосвязь химического превращения, тепловыделений и теплоотвода в динамических условиях. Этими факторами и их взаимосвязью обуславливаются условия и пределы воспламенения.

Полученные нами результаты показывают, что при высоких температурах в проточных условиях реакция может протекать и относительно медленно, без взрыва. Обнаруженные особенности протекания реакции выявляют необходимость изучения кинетики и механизма процесса в разных режимах и указывают на пути изучения этих сложных процессов, что необходимо для полного понимания и управления высокотемпературным горением.

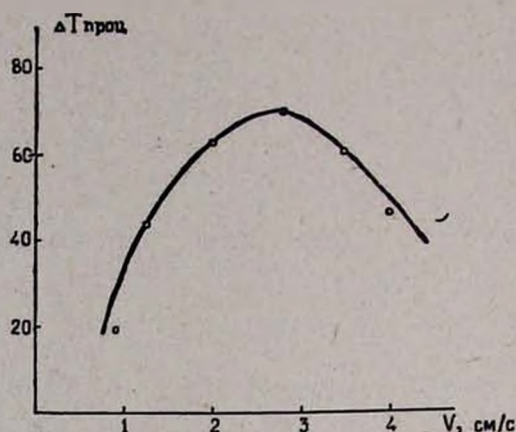


Рис. 3. Зависимость $T_{\text{проц}}$ от скорости потока смесей.

ՊՐՈՊԱՆԻ ՕԳՍԻԴԱՑՄԱՆ ԱՌԱՆՁՆԱՀԱՏԿՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԸ ՇԻՔԱՑԻՆ ՊԱՅՄԱՆՆԵՐՈՒՄ

Մ. Զ. ՊԱՂՈՍՅԱՆ և Ա. Հ. ՄԱՆԹԱՇՅԱՆ

Ուսումնասիրված է պրոպանի օքսիդացումը շիքային պայմաններում ջերմաստիճանի $583 \div 983$ K), ճնշման ($300 \div 500$ տոր), բաղադրության ($C_3H_8 : H_2 = 1 : 1$) և հոսքի արագության ($V = 0,5 \div 4$ սմ/վրկ) տարբեր տիրույթներում: Ցույց է տրված, որ սառը բոցային տիրույթից բարձր ջերմաստիճանում տեղի ունի ինքնատաքացում, որը ջերմաստիճանի բարձրացումից անցնում է մաքսիմումով: Այդ տիրույթում պրոցեսը սկսվում է տատանումով (ըստ ջերմաստիճանի), որն ուղեկցվում է մրի անջատումով: Ջերմաստիճանի բարձրացումից տատանումը, ինչպես նաև մրի անջատումը վերանում են: Շիքի տարբեր արագության դեպքում ուսումնասիրված է ջերմաստիճանային բաշխումը և նեակտորի ուղղահայաց առանցքով:

OXIDATION PECULIARITIES OF PROPANE IN THE FLOW SYSTEM

M. J. POGHOSSIAN and A. H. MANTASHIAN

The oxidation of propane has been studied in the flow system within a temperature range of $583 + 983$ K, at pressures of $300 - 500$ torr, a composition ratio of $C_3H_8 : O_2 = 1 : 1$, and at various velocities of gas flow ($0.5 - 4$ cm/sec). It has been demonstrated that self-heating takes

place at temperatures higher than those of the cool flame region which passes, through a maximum as the temperature increases. The process, in this region starts with a temperature oscillation accompanied by soot separation. Both oscillation and soot separation disappear as the temperature increases. The temperature distribution along the vertical axis of the reaction vessel has been investigated at various gas flow velocities.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. П. С. Гукасян, Р. А. Саядян, А. А. Манташян, ФГВ, 12, 789 (1976).
2. А. А. Манташян, П. С. Гукасян, ДАН СССР, 234, 379 (1977).
3. Т. Р. Симонян, А. А. Манташян, Арм. хим. ж., 32, 757 (1979).
4. Т. Р. Симонян, А. А. Манташян, Арм. хим. ж., 32, 691 (1979); М. Дж. Погосян, П. С. Гукасян, А. А. Манташян, Кин. и кат., 24, 1493 (1983).
5. Т. Р. Simonyan, А. А. Manthasyan, React. kin, Catal, Lett., 17, 319 (1981).
6. Б. Льюис, Г. Эльбе, Горение, пламя и взрыв в газах, Изд. «Мир», М., 1968.
7. В. Я. Штерн, Механизм окисления углеводородов в газовой фазе, Изд. АН СССР, М., 1960.
8. Р. А. Саядян, П. С. Гукасян, А. А. Манташян, ФГВ, 16, 135 (1980).
9. С. Г. Бернатосян, А. А. Манташян, Арм. хим. ж., 36, 34 (1983).

Армянский химический журнал, т. 38, № 10, стр. 619—623 (1985 г.)

УДК 541.127+678.744.422

О ВЛИЯНИИ НИТРОКСИЛЬНЫХ СТАБИЛЬНЫХ РАДИКАЛОВ НА ФОТО- И ЛАЗЕРНОИНДУЦИРОВАННЫЙ РАСПАД АЗОИЗОМАСЛЯНОЙ КИСЛОТЫ В РАСТВОРЕ

Р. О. ЧАЛТЫКЯН, Г. Э. САФАРЯН, Н. М. БЕИЛЕРЯН
и Л. Е. ТЕР-МИНАСЯН

Ереванский государственный университет
Поступила 15 XI 1984

Изучено разложение динитрила азоизомасляной кислоты (ДАК) в хлорбензоле, индуцированное фото- и лазерным излучением в присутствии нитроксильных стабильных радикалов. Показано, что добавки стабильных радикалов приводят к ускорению разложения ДАК. Сделан вывод о том, что применение стабильных нитроксильных радикалов для определения скорости инициирования методом ингибирования при фото- и лазерноиндуцированном разложении ДАК нецелесообразно.

Рис. 3, библи. ссылок 10.

Азосоединения нашли большое применение в процессах полимеризации в качестве инициаторов благодаря тому, что они имеют малый коэффициент передачи, и скорость их разложения практически не зависит от среды [1—3]. Азосоединения могут иметь *цис-транс*-конфигурации, причем *транс*-изомеры термодинамически более устойчивы и имеют поглощение в более коротковолновой области со сравнительно большим коэффициентом экстинкции [4, 5]. В работе [5] отмечается, что *цис*-азоалканы имеют энергию активации распада на 7—8 ккал/моль меньше, чем *транс*-изомеры. *цис-транс*-Переходы могут осуществляться как терми-