

ՀԱԼՈԳԵՆԱՄԵԱԶՐԱՄԻՆՆԵՐԻ, ՄՈՆՈՍԻԼԱՆԻ ԵՎ ՀԻԴՐԱԶԻՆԻ ՀԵՏ Ի ԵՎ Օ
ԱՏՈՄՆԵՐԻ ԳԱԶԱՖԱԶ ՏԱՐՐԱԿԱՆ ՌԵԱԿՑԻԱՆԵՐԻ
ՈՒՍՈՒՄՆԱՍԻՐՈՒԹՅՈՒՆԸ ԷՊՈՒ ՄԵԹՈԴՈՎ

Է. Ն. ՍԱՐԿԻՍՅԱՆ, Տ. Գ. ՄԿՐԻԱՆ Ե Ս. Ա. ՉՈԲԱՆՅԱՆ

Խիստ ադսորբցվող միացությունների հետ ակտիվ կենտրոնների գազաֆազ տարրական ռեակցիաները ուսումնասիրելու նպատակով մշակված է շիթային մեթոդի նոր տարբերակ, որի օգնությամբ քանակապես ուսումնասիրված են H և O ատոմների ռեակցիաները որոշ հալոգենածխաջրածինների, ինչպես նաև մոնոսիլանի և հիդրազինի հետ:

INVESTIGATION OF GAS PHASE ELEMENTARY REACTIONS OF
H AND O ATOMS WITH HALOHYDROCARBONS,
MONOSILANE AND HYDRAZINE

E. N. SARKISSIAN, T. G. MKRIAN and S. A. CHOBANIAN

It has been worked out the new variety of discharge flow method of measuring the gas phase elementary reactions of active centers with easily adsorbing compounds.

By this method the elementary reactions of H and O atoms with some halohydrocarbons, monosilane and hydrazine have been quantitatively investigated.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Westenberg A. A., de Haas N. N. — J. Chem. Phys., 1967, v. 46, p. 490.
2. Азатян В. В., Филипов С. Б. — ДАН СССР, 1969, т. 184, № 3, с. 625.
3. Мкрян Т. Г., Чобанян С. А., Саркисян Э. Н. — Арм. хим., ж., 1978, т. 31, № 1, с. 72.
4. Мкрян Т. Г., Саркисян Э. Н., Арутюнян С. А. — Кин. и кат., 1981, т. 22, с. 1336.

Армянский химический журнал, т. 41, № 1—2, стр. 58—65 (1988 г.)

УДК 542.943 : 665.581.42 : 541.115

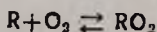
ПРЕВРАЩЕНИЕ ПРОПАН-КИСЛОРОДНЫХ СМЕСЕЙ В
«БЕССТЕНОЧНОМ» РЕАКТОРЕ В УСЛОВИЯХ
ЛАЗЕРНОГО ПОДОГРЕВА

А. А. СУКИАСЯН, Л. А. ХАЧАТРЯН и А. А. МАНТАШЯН

Институт химической физики АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 10 XI 1987

Изучено превращение пропан-кислородных смесей в «бесстеночном» реакторе в условиях лазерного подогрева в реакторах с различными диаметрами и обработками стенок реактора. Измерены температурные профили по сечению реактора. Установлено отсутствие влияния на превращение. Основными продуктами являются олефины, метан и водород. Полученные результаты объяснены отсутствием зарождения цепей на стенках и смещением равновесия в реакции



в сторону алкильных радикалов, обеспечивающих образование крекинговых продуктов.
Рис. 4, табл. 1, библиограф. ссылки 8.

При изучении кинетики и механизма сложных газофазных реакций всегда встает вопрос о влиянии стенок реактора не только на процесс в целом, но и на образование того или иного продукта реакции. Часто стараются находить ответы на эти вопросы путем изучения реакции в реакторах различных диаметров с различными обработками поверхности стенок. Очевидно, получить полный ответ о степени гомогенности реакции можно, изучая процесс в «бесстеночном» реакторе и сравнивая результаты с данными, полученными в обычных реакторах. Такой реактор можно реализовать, осуществляя реакцию в условиях лазерного подогрева, пропуская луч через центр реакционного сосуда с достаточно большим диаметром, так, чтобы стенки реактора не нагревались [1, 2].

Известно, что путем лазерного подогрева удается изучать мономолекулярные реакции в гомогенных условиях [1].

В настоящей работе поставлена задача подойти к изучению гомогенного механизма сложных цепных химических реакций, существенно осложненных влиянием стенок реактора.

Исследование проводилось на примере пропан-кислородных смесей, которые обычно превращаются по цепному механизму с образованием ряда кислородсодержащих продуктов.

Методика эксперимента

Опыты проводились на вакуумной статической установке. Реакторами служили цилиндрические кварцевые кюветы различных диаметров ($d=38, 22, 15$ мм), длиной $l=100$ мм, снабженные с торцов окнами из NaCl, через которые по оси кюветы пропускался лазерный луч ($d=8$ мм). Кювета устанавливалась как вертикально, так и горизонтально. Менялась также модовая структура лазерного пучка. В этих случаях устанавливаются разные температурные профили по сечениям реактора [1, 3].

Источником инфракрасного излучения служил газовый лазер на CO_2 непрерывного действия на длине волны свободной генерации.

В качестве сенсibilизатора, газа, поглощающего энергию лазерного излучения и трансформирующего ее в тепловую энергию, служил SF_6 , который вплоть до очень высоких температур—1600 К является стабильной частицей, не распадающейся и не подвергающейся химическому превращению [4]. Благодаря достаточно быстрой колебательно-поступательной релаксации в молекуле SF_6 при давлениях газов в несколько десятков *Torr* и выше поглощенная в зоне лазерного луча энергия выделяется в виде тепла [1]. Выделяющееся тепло создает на определенном расстоянии температурный градиент, т. е. возникает объемная неизотермичность.

За мощностью и стабильностью излучения следили непрерывно по ходу эксперимента, по отраженному лучу от пластинки NaCl. Такая пластинка ставилась на пути основного пучка под определенным уг-

лом и отраженный луч попадал в измеритель средней мощности лазерного излучения ИМО-2Н.

Для нахождения условий, когда стенки реактора могут принять участие в реакции, были поставлены эксперименты с реакторами различных диаметров и различной обработкой поверхности их стенок. Первая серия экспериментов проводилась при обработке стенок реактора разбавленным 3% раствором HF, а вторая серия—10% раствором KCl с целью существенного изменения вероятности возможной гибели радикалов на стенках реактора.

Для измерения распределения температуры в горизонтальных плоскостях по диаметру на различных высотах ($h_1=10$ мм, $h_2=50$ мм, $h_3=80$ мм) от нижнего торца реактора через боковую поверхность были введены три хромель-алюмелевые термопары ($d=60$ мк), спай которых были пассивированы согласно [5].

Измерения температуры проводились в реагирующей смеси C_3H_8 (4 кПа) + O_2 (0,8 кПа) + SF_6 (1,2 кПа) + Ar (34,6 кПа) и в инертной смеси SF_6 (1,2 кПа) + Ar (39,5 кПа) при общем давлении 40,6 кПа. Аргон подавался в смеси с пропаном в качестве газа-разбавителя для того, чтобы все теплофизические свойства газовой смеси определялись его характеристиками. Запись нарастания температуры во времени с момента начала облучения производилась на самозаписывающем устройстве. Хроматографический анализ основных продуктов реакции проводился на колонке, заполненной «Полисорбом-1».

Результаты и их обсуждение

Превращение пропан-кислородной смеси начинается только при определенной мощности излучения—9 Вт и выше. Основными продуктами реакции являются этилен, пропилен, а также метан и водород. Неожиданным является то, что кислородсодержащие продукты—ацетальдегид, этиленоксид, пропиленоксид—независимо от состава смеси обнаруживаются в незначительных количествах, в отличие от условий проведения реакций в обычных реакторах. Другие кислородсодержащие продукты— CH_2O , CH_3OH , C_2H_5OH , H_2O , H_2O_2 , органические пероксиды вообще не обнаруживаются. При глубоких превращениях появляется незначительное количество CO. Важно то, что кислород во всех случаях практически не расходуется, т. е. окислительное направление практически заторможено. Расход пропана происходит с ускорением по S-образной кривой. Соответственно с ускорением накапливаются все продукты реакции (рис. 1).

Запись изменения температуры во времени, начиная с момента включения лазерного излучения, представлена на рис. 2. Термопары были расположены на расстоянии ~10 мм от боковой стенки в трех штуцерах. Аналогичная зависимость наблюдается во всех случаях как в присутствии реагирующей смеси, так и в инертной среде при одинаковой мощности излучения и длины волны. Необходимо отметить, что при определенных параметрах в системе наблюдаются осцилляции по температуре.

Как видно из рисунка, время установления стационарной температуры достигает $60 \div 100$ с. В этом промежутке времени наблюдается значительное превращение и кинетические кривые в целом имеют S-образный характер, что можно связать также с установлением температурного режима.

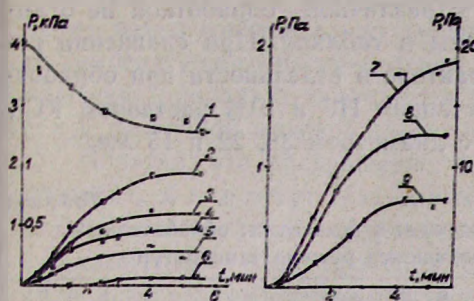


Рис. 1. Кинетические кривые расхода пропана и накопления продуктов при облучении смеси $4 \text{ кПа } (\text{C}_3\text{H}_8) : 0,8 \text{ кПа } (\text{O}_2) : 1,2 \text{ кПа } (\text{SF}_6) : 34,6 \text{ кПа } (\text{Ar})$. 1 — C_3H_8 , 2 — C_2H_4 , 3 — CH_4 , 4 — C_3H_6 , 5 — H_2 , 6 — CO , 7 — CH_3CHO , 8 — $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$, 9 — оксид пропилена.

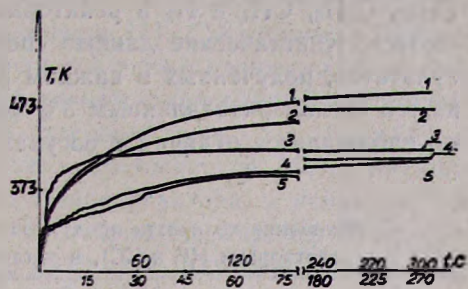


Рис. 2. Зависимость изменения температуры от времени в трех горизонтальных плоскостях на различных высотах реактора для смеси $4 \text{ кПа } (\text{C}_3\text{H}_8) : 0,8 \text{ кПа } (\text{O}_2) : 1,2 \text{ кПа } (\text{SF}_6) : 34,6 \text{ кПа } (\text{Ar})$. 1 — в средней точке, 3 — в верхней точке, 4 — в нижней точке; и для инертной смеси $1,2 \text{ кПа } (\text{SF}_6) : 39,4 \text{ кПа } (\text{Ar})$ 2 — в средней точке, 5 — в нижней точке.

В реакторе диаметром 38 мм получен температурный профиль по диаметру реактора с помощью термодпар, расположенных в трех горизонтальных плоскостях, при мощности $11,5 \text{ Вт}$ в присутствии реагирующей смеси (рис. 3). Во всех трех плоскостях температурные профили имеют аналогичный вид. По мере приближения к лазерному пучку наблюдается возрастание температуры. Максимальная измеренная температура во всех случаях достигается непосредственно у пучка. Наибольшее значение температуры достигается в плоскости, расположенной у нижнего торца реактора непосредственно на границе лазерного пучка. Спад максимальной температуры по высоте кюветы связан с сильным поглощением лазерного излучения в нижней части кюветы. Вместе с тем, вне лазерного пучка окружающая газовая среда более нагрета в верхних частях реактора, что можно связать с конвективным переносом тепла (рис. 3). Таким образом, при лазерном нагреве характерными являются возникновение высоких температур в зоне луча и достаточно быстрый спад температуры вне объема луча к стенкам реактора вплоть до комнатной.

Был получен также температурный профиль, но в одной плоскости в реакторе диаметром 22 мм при той же мощности излучения $11,5 \text{ Вт}$. Закономерность распределения температуры такая же, что и в реакторе с большим диаметром. Установление высокой температуры и наличие большого ее градиента свидетельствуют о том, что процесс химического превращения в основном должен иметь место именно в центре реактора. Процессы перемешивания—диффузия и конвекция—будут обеспечивать превращение всего объема газа в реакторе.

На вопрос о степени гомогенности процесса может ответить также установление влияния диаметра реактора и обработка поверхности его стенок.

Сравнение экспериментальных данных показывает, что практически глубина превращения пропана, выходы крекинговых продуктов C_2H_4 , C_3H_6 , CH_4 и H_2 в реакторах с различной обработкой не отличаются. Кинетические данные сведены в таблицу. При сравнении результатов, полученных в каждом реакторе в отдельности при обработке его стенок разбавленным 3% раствором HF и 10% раствором KCl, не наблюдается отличий в сосудах с диаметром 38, 22 и 15 мм.

Таблица

Соотношения количеств продуктов реакции в реакторах, обработанных растворами HF и KCl, в установившемся режиме температур

Продукты	Время, мин											
	диаметр 38 мм				диаметр 22 мм				диаметр 15 мм			
	2	3	4	5	2	3	4	5	2	3	4	5
C_3H_6	0,88	0,95	0,97	0,92	0,96	1,02	0,98	1	0,96	1,06	1,09	1,1
C_2H_4	0,92	1,04	1,15	1,15	0,91	1,19	1,1	1,1	1,15	1,03	1,07	1,08
CH_4	0,98	1,14	1,13	1,1	0,87	1,13	1,1	1,06	1,07	1,01	1,04	1,06
C_2H_2	0,86	0,95	0,97	1	0,85	0,97	1	1	1,02	1,02	1	0,98
H_2	0,82	0,95	1,02	1,02	0,78	0,98	1,01	1,01	1,02	1,02	1	0,97
CO	—	1,14	1,25	1,1	0,8	1	1,1	1,2	0,6	0,67	0,76	0,83

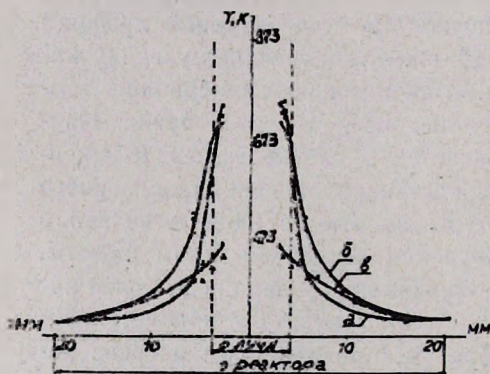


Рис. 3. Температурный профиль, полученный в реакторе с $d = 38$ мм, в трех горизонтальных плоскостях на различных высотах реактора.

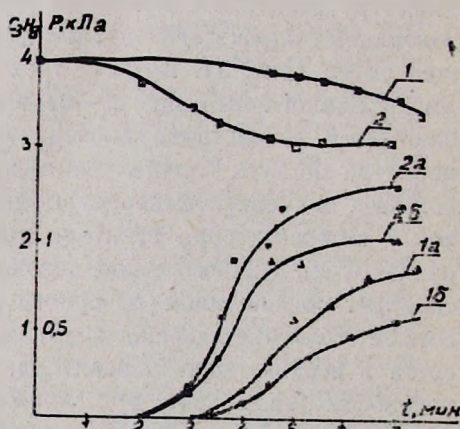


Рис. 4. Кинетические кривые расхода пропана и накопления продуктов реакции при различном расположении реактора: 1 — C_3H_8 , 1а — C_2H_4 , 1б — C_2H_2 , в горизонтально расположенном реакторе; 2 — C_3H_8 , 2а — C_2H_4 , 2б — C_2H_2 — в вертикально расположенном реакторе.

Исследована также зависимость распределения продуктов от положения реактора (горизонтальное или вертикальное) с диаметром 38 мм

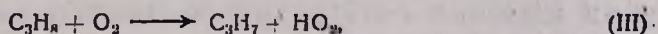
и от модовой структуры лазерного пучка. На рис. 4 приведены кинетические кривые превращения пропана в вертикально и горизонтально расположенном реакторе. В вертикально расположенном реакторе процесс превращения пропана протекает более интенсивно и время индукции значительно короче, т. к. в вертикально расположенном реакторе температура устанавливается быстрее, и имеет другое распределение, чем в горизонтально расположенном [6]. Следствием различного температурного распределения является также разная глубина превращения пропана в одном и том же реакторе при одинаковой мощности и различной модовой структуре лазерного луча.

Полагая, что превращение пропана протекает в «бесстеночных» условиях, т. е. в отсутствие влияния стенок реактора, и учитывая, что вклад окислительного направления пренебрежимо мал, полученные результаты можно объяснить следующим образом. Как показывают оценки и непосредственные измерения, в наших условиях процесс превращения начинается лишь при высоких температурах, превышающих обычные температуры окисления (573—673 К) [7]. Это, очевидно, связано с тем, что холодные стенки не способствуют зарождению цепей.

Гомогенное зарождение цепей может иметь место либо в результате мономолекулярного распада углеводорода, например, по реакции:



либо бимолекулярной реакции



которая, как показывает оценка, должна протекать быстрее.

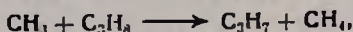
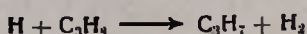
Исходя из этого специально изучался процесс превращения пропана в присутствии и в отсутствие кислорода. Как показали опыты, при мощности излучения 11,5 Вт в смеси C_3H_8 (4 кПа) + SF_6 (1,2 кПа) + Ag (35,4 кПа) за время экспозиции 5 мин превращению подвергается лишь 5% пропана.

Продуктами реакции являются пропилен, этилен, водород. Соотношение $[\text{C}_3\text{H}_6]/[\text{C}_2\text{H}_4]$ по ходу всего процесса постоянно, что характерно для пиролитических процессов [8].

В присутствии кислорода процесс резко ускоряется. Уже наличие в смеси кислорода в количестве 0,8 кПа ~ 2% от общей смеси приводит к существенному увеличению расхода пропана. Однако при этом основными продуктами реакции по-прежнему являются C_3H_6 , C_2H_4 , CH_4 , H_2 . Кислородсодержащие продукты составляют лишь 1,25% от израсходованного пропана. Во всех случаях (разное содержание кислорода в смеси, от 2 до 20% от общего давления) заметного расхода кислорода не наблюдается несмотря на то, что увеличение содержания кислорода увеличивает глубину превращения. Таким образом, в «бесстеночном» реакторе зарождение цепей происходит гомогенным путем при сравнительно высоких температурах, при которых обратимая реакция образования пероксидных радикалов, которая должна протекать вслед за реакцией (III)



не приводит к образованию значительных концентраций пероксидных радикалов $C_3H_7O_2$. В этих условиях, естественно, должны преобладать реакции радикала (C_3H_7),



которые и обеспечивают образование наблюдаемых в эксперименте продуктов.

«ԱՆՊԱՏ ՌԵԱԿՏՈՐՈՒՄ», ՊՐՈՊԱՆ-ԹԹՎԱԾՆԱՅԻՆ ԽԱՌՆՈՒՐԴՆԵՐԻ ՓՈԽԱՐԿՈՒՄԸ ԼԱԶԵՐԱՅԻՆ ՏԱՔԱՅՄԱՆ ՊԱՅՄԱՆՆԵՐՈՒՄ

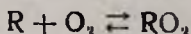
Ա. Ա. ՍՈՒԲԻԱՍԻԱՆ, Լ. Ա. ԽԱՉԱՏՐԻԱՆ և Ա. Հ. ՄԱՆԹԱՏԻԱՆ

Տարբեր տրամագծի և պատերի տարբեր մշակումներով ռեակտորներում ուսումնասիրված է պրոպան-թթվածնային խառնուրդների փոխարկումը լազերային տաքացումով: Որոշվել են շերմաստիճանային բաշխվածության տիրույթները ուղղահայաց տեղադրված ռեակտորի հորիզոնական կտրվածքի երեք հարթություններում: Հիմնական արգասիքներն են օլեֆինները, մեթանը և ջրածինը: Ստացված արդյունքները բացատրված են պատերի վրա հարուցման ակտերի բացակայությամբ և $R + O_2 \rightleftharpoons RO_2$ հավասարակշռական ռեակցիայի տեղաշարժումով դեպի ալկիլ ռադիկալները, որոնք էլ պայմանավորում են կրեկինգային արգասիքների առաջացումը:

THE CONVERSION OF PROPANE-OXYGEN MIXTURES IN THE WALLESS REACTION VESSEL UNDER LASER HEATING CONDITION

A. A. SUKIASIAN, L. A. KHACHATRIAN and A. A. MANTASHIAN

The conversion of propane-oxygen mixtures in a walless reaction vessel has been studied under laser heating condition. The reaction vessels of the various diameters as well as the different treatments of the reactor's walls were used. It has been established that the walls of the reaction vessel have not an effect on the process of the conversion. The main reaction products obtained were olefines, methane and hydrogen. Oxygen-containing products formed only in a small amounts. The data obtained are explained by absence of the initiation on the walls and by the shift of the equilibrium of the reaction



to the left with the formation of alkyl radicals supporting the formation of cracking products.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Молин Ю. А., Панфилов В. Н., Петров А. К. — Инфракрасная фотохимия, Наука, СО АН СССР, 1985, Новосибирск, Изд-во «Наука», СО АН СССР.
2. Сукиасян А. А., Хачатрян Л. А., Мангашян А. А. — Всесоюзн. симп. АН СССР по фотохимическим процессам земной атмосферы. Сб. тез. докл. Черногоровка, 1986.
3. Ruschin S., Bauer S. H. — J. Phys. Chem., 1984, v. 88, № 21, p. 5043.
4. Опаловский А. А., Лобков Е. У. — Усп. хим. 1975, т. 44, № 2, с. 193.
5. Азатян В. В., Шавард А. А., Гусак Б. Г., Интезарова Е. И. — ДАН СССР, 1975, т. 224, с. 841.
6. Kibat Pavel, Pola Sosef — Collect. Czech Chem. Commun, 1984, v. 49, № 3 p. 1354.
7. Штерн В. Я. — Окисление углеводов в газовой фазе. М., АН СССР, 1961.
8. Стенухович А. Д. — Кинетика и механизм термического крекинга алканов. Изд. Саратовского университета, 1965, ч. 1.

Армянский химический журнал, т. 41, № 1—2, стр. 65—69 (1988 г.)

УДК 541.124

РОЛЬ ИНИЦИАТОРА—ПЕРОКСИДНЫХ РАДИКАЛОВ, ГЕНЕРИРУЕМЫХ С ПОВЕРХНОСТИ В ОБЪЕМ, ПРИ НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОМ ВОСПЛАМЕНЕНИИ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

А. Г. ДОРУНЦ, А. М. АРУСТАМЯН, И. А. ВАРДАНЯН и А. Б. НАЛБАНДЯН

Институт химической физики АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 10 XI 1987

Показано существование двух критических значений количества адсорбированного инициатора, при которых наблюдается резкое понижение температуры воспламенения смесей высших алифатических альдегидов с кислородом. Установлено, что в области малых количеств инициатора первое резкое понижение температуры воспламенения обусловлено генерацией радикалов при гетерогенном распаде инициаторов.
Рис. 1, табл. 1, библиограф. ссылки 6.

В настоящей работе приведены результаты исследований по низкотемпературному воспламенению смесей ацетальдегида и пропионового альдегида с кислородом, содержащих малые количества органических пероксидов, предварительно адсорбированных на поверхности реактора. Это явление в случае CH_3CHO обнаружено и описано в [1], а более подробно изучено в [2—6]. В отношении воспламенения других органических соединений, иницированных подобным способом, сведений не имеется.

Эксперименты по установлению зависимости температуры воспламенения (T_b) смесей $\text{RCHO} + 0,75 \text{O}_2$ ($P_{\text{общ}} = 100 \text{ Torr}$) от концентрации пероксидных соединений [$\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$, $\text{C}_2\text{H}_5\text{CO}_2\text{H}$, $((\text{CH}_3)_3\text{CO})_2$ и $(\text{CH}_3)_2\text{COOH}$] ($10^{-2} \div 15 \text{ Torr}$) проводились в вертикально установленных кварцевых реакторах ($l = 20 \text{ см}$, $d = 3 \text{ см}$), обработанных борной кислотой, HF или насыщенными водными растворами различных солей (KCl, LiCl). Методика экспериментов подробно описана в [2—4].