

ՀԱՅԱՍՏԱՆԻ ՀԱՆՐԱՊԵՏՈՒԹՅԱՆ ԳԻՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ  
ԱԶԳԱՅԻՆ ԱԿԱԴԵՄԻԱ  
НАЦИОНАЛЬНАЯ АКАДЕМИЯ НАУК РЕСПУБЛИКИ  
АРМЕНИЯ

Հայաստանի քիմիական հանդես 62, №3-4, 2009 Химический журнал Армении

УДК 541.124.7

МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЯ ЦЕПНЫХ ГАЗОФАЗНЫХ ПРОЦЕССОВ В ПОТОЧНОМ РЕАКТОРЕ ПОЛНОГО ПЕРЕМЕШИВАНИЯ С РЕГИСТРАЦИЕЙ ИЗЛУЧЕНИЯ РЕАКЦИОННОЙ СМЕСИ

Г. Н. САРГСЯН

Институт химической физики им. А. Б. Налбандяна НАН Республики Армения Армения, 0014, Ереван, ул. Паруйра Севака, 5/2  
E-mail: garnik@ichph.sci.am

Поступило 24 VI 2008

Разработана и апробирована экспериментальная установка для регистрации излучения реакционной смеси, возникающего в процессе газофазного окисления органических соединений. Зондирование реакционной смеси пропан (бытовой газ)-воздух (50-50%) проводится в поточном реакторе полного перемешивания при температуре 600 - 650K, при повышении давления от  $P_{\text{начальное}}=10 \div 40$  до  $P_{\text{конечное}}=100 \div 140$  Torr. Зарегистрировано излучение реакционной смеси в виде как одиночных, так и серии импульсов.

Рис. 4, библиографические ссылки 7.

Изучение пульсационных явлений (изменения концентрации, давления, светоизлучения, температуры и т. д.), имеющих как периодический, так и аperiodический характер и проявляющихся в ходе цепных газофазных реакций окисления, является одним из наиболее актуальных и интересных направлений исследования в современной науке [1, 2].

Из литературы известно, что в процессе горения пропана при достижении начала ускорения реакции наблюдается серия пульсаций давления реакционной смеси до достижения стационарного конечного состояния [3]. В указанной работе при давлении 420 Torr и температуре 280°C были зарегистрированы три пульсации давления с периодом около 20 с. Исследование этих явлений важно как для обеспечения безопасности эксплуатации химических агрегатов, так и для выяснения механизма перераспределения энергии реакции в сложных цепных процессах. Особый интерес представляет вопрос о роли возбужденных частиц в установлении осцилляционных режимов в цепных реакциях окисления органических соединений. При этом стоит особо отметить свойство возбужденных частиц ускорять реакцию, а так-

же излучать часть своей внутренней энергии. Регистрация излучения возбужденных продуктов реакции позволяет безынерционным способом зондировать процесс.

Регистрация фотоизлучения реакционной смеси в инфракрасной области сильно затруднена фоновым излучением нагревателей реакционных сосудов, и для получения достоверной информации исследовательские установки необходимо конструировать с учетом этих обстоятельств.

Наиболее универсальными и удобными устройствами для исследования таких явлений, как известно, являются поточные реакторы полного перемешивания [1], в которых отсутствуют тепловые и концентрационные градиенты в реакционной среде. В случае цепных реакций с вырожденно-разветвленным механизмом этот способ осуществления реакции обеспечивает равномерное распределение концентрации промежуточных продуктов, ответственных за вырожденное разветвление цепей.

Известные в литературе методы регистрации и идентификации хемилюминесценции реакционных сред в основном имеют затруднения, связанные именно с идентификацией источника излучения в связи с наложением спектров разных источников излучения [3, 5, 6]. Эти методы в основном надежно идентифицируют 1-2 частицы.

Данная работа посвящена, в основном, выяснению связи между появлением неравновесных концентраций возбужденных частиц и пульсаций в активных химических системах, а также изучению процесса перераспределения энергии, выделяющейся в экзотермических реакциях. То есть появление в реакционных системах пульсаций светоизлучения частиц при низкотемпературном окислении является ли следствием интенсификации реакции или она обусловлена рождением в них большого количества возбужденных частиц.

Исследование процессов на данной установке проводилось в условиях осуществления реакции, когда отсутствует излучение реакционной среды в видимой области спектра.

### **Экспериментальная установка**

Для регистрации излучения возбужденных частиц при низкотемпературном окислении в газовой фазе сконструирована установка, основной частью которой является поточный реактор полного перемешивания, помещенный в печь. Нагреватели печи непрерывно обдуваются потоком циркулирующего внутри печи воздуха, что понижает их температуру, не меняя выделяемую внутрь печи энергию. Так как ФЭУ регистрирует весь спектр излучения, идущего из области расположения реактора, то путем продувания нагревателей воздухом достигается снижение общей величины сигнала (за исключением сигнала, обусловленного реакционной смесью), что делает возможным регистрацию слабого сигнала из зоны реакции. Что касается малой величины ИК излучения из реактора, то она обусловлена поглощением ИК излучения реакционной смеси стенками реактора, и только резкое повышение интенсивности ИК излучения из реакционной зоны делает возможным его частичное прохождение через стенки реактора (т. е. импульс теплового излучения полностью не поглощается). В результате удается свести до минимума инфракрасный фон, создаваемый нагревателями печи, и появляется возможность регистрации излучения возбужденных частиц.

Принципиальные схемы реактора и установки приведены на рис. 1а и1б, соответственно.

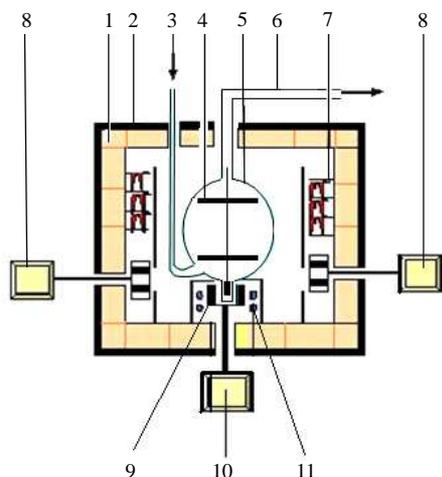


Рис. 1а. Схематическое представление печи с воздушным подогревом и реактором полного перемешивания в потоке: 1 – слой огнеупорного кирпича (10 см); 2 – слой асбеста (3 см); 3 – система подачи газов в реактор; 4 – пропеллер с двумя лепестками; 5 – стеклянный реактор; 6 – система выхода газов из реактора; 7 – подогреватели печи; 8 – электромоторы, обеспечивающие циркуляцию горячего воздуха внутри печи; 9 – система магнитов вращения пропеллера; 10 – электромотор, движущий магниты; 11 – система охлаждения второй секции печи.

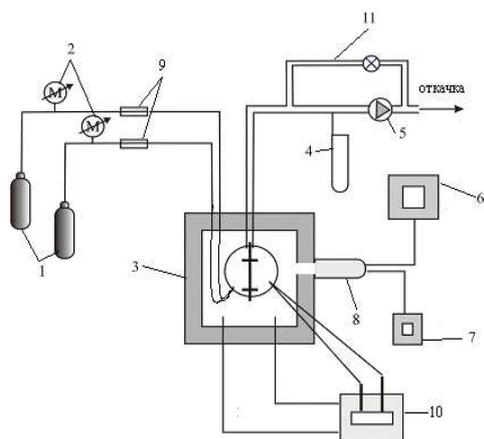


Рис. 1б. Схема установки с реактором полного перемешивания в потоке: 1 – баллоны с исходными газами; 2 – измерители давления в линиях напуска; 3 – печь с реактором; 4 – манометр, измеряющий давление в реакторе; 5 – дозирующий вентиль; 6 – генератор высокого напряжения; 7 – "КСП-4" или вольтметра "В7-38"; 8 – фотоумножитель (ФЭУ); 9 – капилляры; 10 – высокоточный программируемый терморегулятор; 11 – байпасная линия откачки.

На массивном фундаменте из стального листа собрана кирпичная печь (3), внутренний объем которой разделён на две части: верхний отсек, в который помещён реактор, нагреватели печи и вентиляторы, обеспечивающие циркуляцию горячего воздуха; в нижний отсек помещен магнитный механизм, предназначенный для вращения пропеллера, находящегося внутри реактора. Нижний конец пропеллера, состоящий из одетого в кожух из нержавеющей стали специально подобранного магнита, опущен в нижнюю секцию через отверстие. В ней

циркулирует вода, которая в этом отсеке обеспечивает температуру ниже значения точки Кюри.

Реактор представляет собой стеклянный шар объемом  $500 \text{ см}^3$ , внутри которого помещен пропеллер с двумя лепестками. При вращении верхний лепесток направляет газ против его потока, а нижний лепесток – в направлении его потока. Тем самым достигается полное перемешивание газа и его равномерное распределение в реакционной зоне. Скорость вращения пропеллера 1400 оборотов в минуту.

Газы поступают в реактор по двум отдельным линиям через капилляры, подобранным таким образом, чтобы можно было контролировать скорость массового потока. С помощью байпасной линии 11 реактор можно вакуумировать и тем самым резко менять давление и скорость потока через него. Дозирующий вентиль 5 позволяет менять как скорость потока через реактор, а значит время контакта, так и давление в реакторе.

Внутри кирпичной конструкции печи помещены мощные нагреватели, которые питаются от высокоточного терморегулятора «РИФ-101», позволяющего программированно повышать температуру в печи. Температура стенок реактора измеряется с помощью термпары «хромель-копель» и регистрируется с помощью вольтметра или самописца.

Регистрация свечения реакционной смеси производится с помощью фотоумножителя "ФЭУ 62" (диапазон регистрируемых длин волн  $\lambda = 4000\text{-}12000 \text{ \AA}$ ).

Сигнал с выхода фотоумножителя регистрируется самописцем марки "КСП-4".

При лабораторном испытании установки использовали реакционную смесь пропан + воздух при  $T=600\text{-}650 \text{ K}$  и давлении  $P = 10\text{-}150 \text{ Torr}$ .

В ходе опытов установлено, что перемешивание смеси приводит к понижению фона, создаваемого подогретым газом (воздух, смесь пропан-воздух), если поверхность стальной мешалки не пассивирована стеклянным слоем. Этот эффект можно приписать гетерогенной аккумуляции энергии вследствие интенсивного столкновения газа с поверхностью мешалки.

При подаче воздуха в реактор с нагретым горючим (пропан) (при  $P_{\text{пропан}} = 159 \text{ Torr}$ ,  $P_{\text{воздух}} = 0 \rightarrow 159 \text{ Torr}$ ) наблюдается одиночный импульс свечения, представленный на рис. 2.

Однако, если сразу после появления пульсации закрыть подачу воздуха и опять напустить, то эффект может не повториться. Возможно, это связано с тем, что обработка поверхности реакционного сосуда продуктами реакции влияет на воспроизводимость результатов. В дальнейшем после покрытия поверхности мешалки стеклянным слоем этот эффект стал проявляться реже.

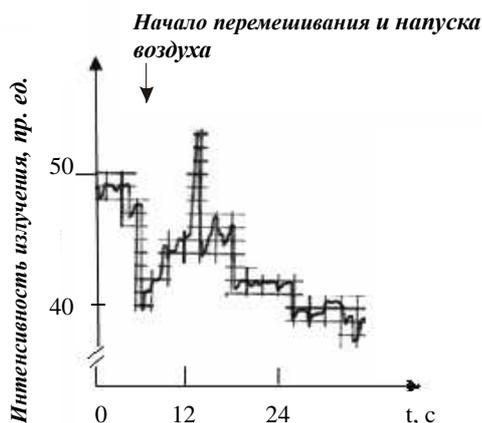


Рис. 2. Регистрация одиночного импульса интенсивности светоизлучения. Состав смеси: пропан : воздух  $\approx 1 : (0 \rightarrow 1)$ ;  $P_{\text{макс}} \approx 318 \text{ Torr}$ ;  $T = 650\text{K}$ ;  $Q_{\text{макс}} \approx 640 \text{ см}^3 \cdot \text{Torr}/\text{c}$ ;  $\tau \approx 248 \text{ c}$ , где  $Q$  – поток через реактор,  $\tau$  - время контакта.

На рис. 3 приведены четыре импульса свечения реакционной смеси, полученные после резкого изменения скорости потока газа через реактор, путем изменения скорости откачки реактора форвакуумным насосом.

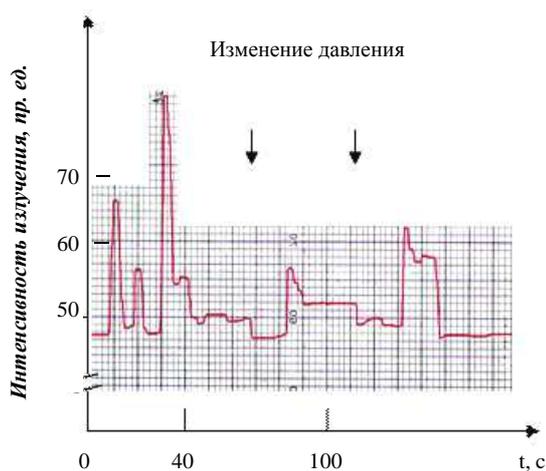


Рис. 3. Регистрация серии пульсаций светоизлучения в реакционной смеси пропан-воздух. При повышении давления  $P = 10 \rightarrow 100 \text{ Torr}$ , состав смеси:  $\text{C}_3\text{H}_8 : \text{O}_2 : \text{N}_2 = 5 : 1 : 4$ ;  $T = 600\text{K}$ .

Эксперимент проводился следующим образом. После длительного времени ( $> 10 \text{ мин}$ ) проведения реакции в реакторе при  $100 \text{ Torr}$  при откачке реактора через дозирующий вентиль 5 открывается байпасная линия, и давление в реакторе спускается со  $100$  до  $10 \text{ Torr}$ . Потом байпасная линия откачки закрывается и происходит постепенное повышение давления в реакторе до первоначального значения. Пульсации, регистрируемые самописцем, можно приписать излучению реакционной среды, т. к. влияние других возможных причин (внеш-

ние и внутренние источники излучения, нарушения в цепи питания регистрации или механические неполадки самописца) исключается.

С целью повышения воспроизводимости результатов экспериментов поверхность стальной мешалки была покрыта слоем стекла. Пассивация поверхности мешалки исключила понижение фона излучения нагретых газов в результате перемешивания. Возможно, это объясняется тем, что аккомодация колебательной энергии на стеклянных поверхностях примерно на порядок [4] меньше, чем на поверхности нержавеющей стали.

Для уменьшения инерционности регистрации сигнала установка была модифицирована – сигналы от ФЭУ стали регистрироваться визуально с помощью быстродействующего цифрового вольтметра "В7-38", что дало возможность регистрировать быстрые осцилляции с периодом  $\leq 1$  с и времени вспышки  $0,1 \div 0,5$  с. Электрический сигнал от фотоумножителя измерялся на концах нагрузки  $R = 5$  кВ, установленной на выходе ФЭУ. Напряжение питания фотоумножителя  $U = 1200$  В. До изменения давления реакционная смесь пропан-воздух = 1 : 1 система примерно 30 мин находилась в условиях  $P = 140$  Торр,  $T = 513$  К.

Результаты приведены на рис. 4.

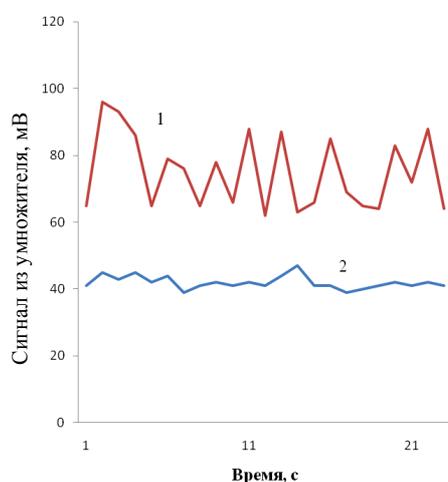


Рис. 4. Пульсации светоизлучения в смеси пропан-воздух;  $T = 513$  К, при повышении давления реакционной смеси. Кр. 1 -  $P_{\text{начал.}} = 20$  Торр  $\rightarrow P_{\text{конеч.}} = 140$  Торр;  $\text{C}_3\text{H}_8$  : воздух = 1 : 1. Кр. 2 – непрерывный напуск пропана в атмосферу горячего воздуха,  $P_{\text{воздух}} = 70$  Торр,  $P_{\text{пропан}} = 0 \rightarrow 70$  Торр

Из рис. 4 (кр. 2) видно, что реакция стабилизирует фон излучения, т. к. происходит саморазогрев газа, в результате напряжение нагревателей печи уменьшается и, как следствие, уменьшается их вклад в интенсивность излучения. А изменение давления приводит к периодическим пульсациям (кр. 1).

На основании этих результатов можно сделать заключение, что экспериментальная установка допускает регистрацию излучения (и его изменения во времени) реакционной смеси и может быть использована для исследования динамических режимов при низкотемпературном окислении углеводородов, а также выяснения роли возбужденных частиц как причин взрывного ускорения реакций в указанных системах.

Что касается вопроса об источниках излучения, то можно допустить три варианта: а) резкая интенсификация реакции, вследствие чего резкая интенсификация выделения тепла в реакционной зоне; б) появление в системе неравновесно большого количества метастабильных частиц  $O_2(^1\Delta g)$ , которые имеют излучение в ИК-области спектра [6, 7]; в) при повышении давления в системе может происходить интенсивная рекомбинация радикалов, приводящая к образованию возбужденного формальдегида, флуоресценция которого регистрируется фотоумножителем [5].

Идентификация источника излучения на уровне изучения спектра излучения связана с большими трудностями, т. к. известно, что для идентификации слабых световых сигналов необходима непрерывная регистрация примерно в течение 1 ч, а в данном случае сигнал фотонов слабый и процесс длится всего несколько секунд. Поэтому в данной работе исследуется явление пульсационной интенсификации реакции в целом.

## **ՇՂԹԱՅԱԿԱՆ ԳԱԶԱՏԱԶ ՌԵԱԿՑԻԱՆԵՐԻ ՀԵՏԱԶՈՏՄԱՆ ԵՂԱՆԱԿ՝ ԼՐԻՎ ԽԱՌՆՄԱՆ ՀՈՍՔԱՅԻՆ ՌԵԱԿՏՈՐՈՒՄ ՌԵԱԿՑԻՈՆ ՄԻՋԱՎԱՅՐԻ ՃԱՌԱԳԱՅԹՄԱՆ ԳՐԱՆՑՄԱՄԲ**

### **Գ. Ն. ՍԱՐԳՍՅԱՆ**

Նախագծվել և կառուցվել է փորձարարական սարքավորում՝ հիմնված լրիվ խառնման հոսքային ռեակտորում ընթացող շղթայական գազաֆազ ռեակցիոն միջավայրի արձակած ճառագայթների գրանցմամբ համակարգի զոնդավորման վրա: Ռեակցիոն միջավայրի ճառագայթումը գրանցվում է ֆոտոէլեկտրոնային բազմապատկչի «ՖԷԲ – 62» միջոցով սպեկտրի 4000–12000 Å տիրույթում: Ռեակտորում տաքացված պրոպանի առկայության պայմաններում ռեակտոր օդի լցման ընթացքում նկատվել է ռեակցիոն միջավայրի տատանողական ճառագայթում:

**A METHOD FOR INVESTIGATION OF GAS-PHASE CHAIN REACTIONS  
IN THE CONTINUOUS-FLOW WELL STIRRED REACTOR  
BY REGISTRATION OF LIGHT RADIATION OF THE REACTION MIXTURE**

**G. N. SARGSYAN**

A. Nalbandyan Institute of Chemical Physics NAS RA  
5/2, P. Sevack str., 0014, Yerevan, Armenia  
E – mail: garnik@ichph.sci.am

Experimental installation for registration of radiation of the reaction mixture arising in the process of gas-phase oxidation is created. Sounding of a reaction mixture is carried out in a continuous-flow well stirred reactor at temperature 600-650K, in system propane-air (50-50%) at  $P = 10-40 \text{ Torr}$  under increasing of pressure up to  $P_{\text{mixture}} = 140 \text{ Torr}$  in the system. Both single and periodic pulsations intensity of light-emission of the reaction mixture have been recorded. As radiation source molecules of excited formaldehyde or molecules of singlet-excited oxygen.

**ЛИТЕРАТУРА**

- [1] *Быков В.И.* Моделирование критических явлений в химической кинетике. М., Наука, 1988, 240 с.
- [2] *Манташян А.А.* //Арм. хим. ж., 1996, т. 49, №4, с. 107.
- [3] *Штерн В.Я.* Механизм окисления углеводородов в газовой фазе. М., Изд. АН СССР, 1960, 481 с.
- [4] *Гершензон Ю.М., Никитин Е.Е., Розенштейн В.Б., Уманский С.Я.* Химия плазмы. М., Атомиздат, 1978, вып. 5, с. 3.
- [5] *Lewis A., von Elbe G.* Combustion, Flames and Explosion of Gases, Academic Press Inc., New York and London, 1961, p. 263.
- [6] *Murrey J. McEwan and Leon F. Phillips.* Chemistry of the Atmosphere, Edward Arnold, 1975, p. 375.
- [7] *Зеленов В.В., Кукуй А.С., Додонов А.Ф., Тальрозе В.Л.* // Хим. физика, 1989, т. 8, №3, с. 383.