

ՀԱՅԱՍՏԱՆԻ ՀԱՆՐԱՊԵՏՈՒԹՅԱՆ ԳԻՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ
ԱԶԳԱՅԻՆ ԱԿԱԴԵՄԻԱ
НАЦИОНАЛЬНАЯ АКАДЕМИЯ НАУК РЕСПУБЛИКИ
АРМЕНИЯ

Հայաստանի քիմիական հանդես 64, №4, 2011 Химический журнал Армении

УДК 541.127 + 543.98

ВЛИЯНИЕ ПРИРОДЫ ОБРАБОТКИ ПОВЕХНОСТИ РЕАКТОРА
НА ВЫРАЖЕННОСТЬ И ОБЛАСТЬ ЯВЛЕНИЯ ОТРИЦАТЕЛЬНОГО ТЕМ-
ПЕРАТУРНОГО КОЭФФИЦИЕНТА МАКСИМАЛЬНОЙ
СКОРОСТИ РЕАКЦИИ ОКИСЛЕНИЯ ПРОПАНА

П. С. ГУКАСЯН

Институт химической физики им. А. Б. Налбандяна НАН Республики Армения
Армения, 0014, Ереван, ул. П. Севака, 5/2
E-mail: petros@ichph.sci.am
Поступило 8 IX 2011

Изучена реакция окисления пропана в области холодных пламён (ХП) и отрицательного температурного коэффициента максимальной скорости (ОТКМС) при 580-720 К в реакторах, обработанных хлористым калием и борной кислотой. Установлено, что в реакторе, поверхность которого предварительно обработана насыщенным раствором KCl, выраженность проявления явления ОТКМС в 1,4 раза меньше, чем в реакторе с поверхностью, обработанной борной кислотой. Однако при этом температурная область проявления ОТКМС остается неизменной. Полученные данные однозначно свидетельствуют о решающей роли конкуренции гомогенных реакций разветвления и гибели одного и того же активного центра реакции.

Рис. 3, библиографических ссылок 12.

Пропан является наиболее легким компонентом промышленного сжиженного газа и широко используется в качестве как автомобильного топлива, так и химического сырья в нефтехимической промышленности [1]. Интерес к окислению этого углеводорода находится в поле зрения исследователей для создания новых химических и химико-технологических процессов [2]. Особенно важно знание зависимости параметров реакции от природы обработки поверхности и размеров камеры сгорания [2]. Известно, что состояние поверхности реакционного сосуда влияет на динамику газофазных цепных реакций [3,4], в том числе пропана [5]. В частности, установлено, что в области стабилизированного холодного пламени (СХП) и ОТКМС реакции окисления пропана покрытие поверхности солью KCl ингибирует, а борная кислота, наоборот, промотирует реакцию окисления [5]. Данные по влиянию природы об-

работки поверхности реакционного сосуда и других факторов на интенсивность проявления ОТКМС реакции отсутствуют. Лишь в работе [6], на примере реакции окисления пропана было отмечено, что в зависимости от начального состава реакционной смеси меняется выраженность проявления явления ОТКМС. Однако причина такого влияния пока не ясна.

Исходя из вышеизложенного, в данной работе поставлена задача изучить кинетические закономерности реакции окисления пропана в широком диапазоне температур, охватывающем как области ХП, так и ОТКМС реакции окисления, в зависимости от природы обработки поверхности реактора. Полученная информация позволит установить влияние природы обработки поверхности реакционного сосуда не только на динамику протекания процесса, но и на пределы и интенсивность проявления ОТКМС реакции.

Экспериментальная часть

Методика экспериментов. Эксперименты проводились на статической вакуумной установке в двух одинаковых кварцевых реакторах длиной 14 см и диаметром 6 см, т. е. с практически постоянным значением величины удельной поверхности (S/V), равной $0,81 \text{ см}^{-1}$. Такой выбор параметров реактора продиктован данными работы [7]. Поверхность первого реактора обработана насыщенным раствором борной кислоты, а второго – насыщенным раствором KCl. Оба реактора были установлены в электропечи горизонтально. Температура печи регулировалась с помощью регулятора и поддерживалась постоянной с точностью до 0.5 градуса.

Опыты проводились со смесью $\text{C}_3\text{H}_8 : \text{O}_2 = 1$ и общем давлении 16.6 кПа (при $T=300 \text{ K}$) в области температур 580-720 К. Смесь пропана с кислородом заранее набиралась в стеклянные колбы и во время опытов под нужным давлением подавалась в заранее вакуумированный и нагретый реактор. Температура измерялась хромель-алюмелевой термопарой с диаметром 0.2 мм. Пассивированная головка термопары закреплялась на стенке реактора изнутри в его центральной части. Кинетические закономерности изменения давления были изучены с помощью тонкого мембранного манометра. Анализ реагентов и основных продуктов реакции проводился хроматографическим [5] и химическим методами. Суммарная концентрация пероксидных радикалов определялась кинетическим методом вымораживания радикалов с помощью ЭПР [8].

С целью получения воспроизводимых результатов оба реактора предварительно “тренировались” проведением реакции окисления пропана при сравнительно высокой температуре ($T=720 \text{ K}$).

Результаты и их обсуждение

На рис. 1 представлена кинетика изменения давления в реакции окисления пропана при $T=625\text{ K}$.

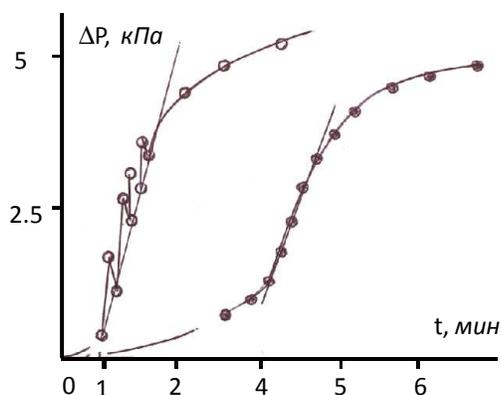


Рис. 1. Кинетика изменения давления при окислении пропана при $T=625\text{ K}$ для двух реакторов, обработанных борной кислотой (○) и хлористым калием (●).

Полученные экспериментальные данные показывают, что в первом реакторе, обработанном борной кислотой, окисление пропана в области температур $600\text{--}625\text{ K}$ сопровождается ХП вспышками. В общем случае, в зависимости от условий проведения эксперимента, число ХП вспышек меняется в пределах от одного до шести. При более высоких температурах ХП вспышки не наблюдаются. Во втором реакторе (с хлористым калием) во всей температурной области процесс окисления пропана не сопровождается ХП вспышками. Эксперименты показали также, что в зависимости от природы обработки поверхности реактора меняются как периоды индукции и максимальные скорости реакции, так и общая феноменология протекания процесса. По данным кинетических кривых, полученных при различных температурах, построена зависимость максимальной скорости и периодов индукции от температуры для двух типов обработок.

На рис. 2 представлена зависимость максимальной скорости изменения давления от температуры для изученных двух типов обработок реакторов. Видно, что закономерности изменения максимальной скорости от температуры для изученных обработок реакторов одинаковы, т. е. в обоих случаях максимальная скорость реакции сначала возрастает, достигая своего максимального значения в области температур $623\text{--}625\text{ K}$, а затем уменьшается до наименьшего значения при температурах $678\text{--}680\text{ K}$. С дальнейшим ростом температуры скорость реакции вновь возрастает в области температур $680\text{--}720\text{ K}$.

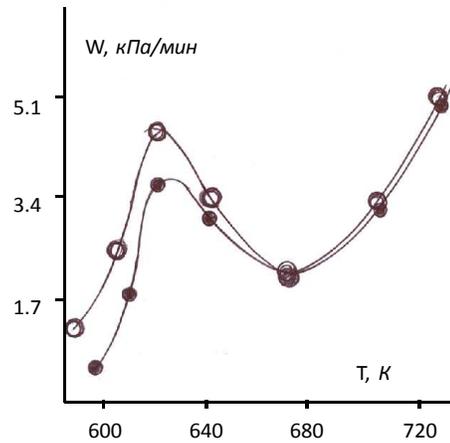


Рис. 2. Зависимость максимальной скорости изменения давления в реакции окисления пропана от температуры в реакторах, обработанных борной кислотой (○) и хлористым калием (●).

Видно также, что значения максимальных скоростей заметно отличаются в области 600-625 K и превосходят таковые в первом реакторе, где наблюдаются ХП вспышки. Полученные экспериментальные данные показывают, что интенсивность ХП и ОТКМС определяются природой обработки поверхности реакционного сосуда. Следует отметить, что хотя максимальная скорость, период индукции и общая феноменология процесса окисления при двух обработках отличаются, тем не менее, характер температурной зависимости максимальной скорости и периода индукции одинаков. Практически одинакова и температурная область существования ОТКМС. Из данных рис. 2 видно, что для двух обработок отрицательный температурный ход скоростей начинается с 625 K. Однако следует отметить, что интенсивность проявления ОТКМС в реакторе, обработанном борной кислотой, больше, чем в случае реактора, обработанного КСl. Соотношения значений максимальных скоростей процесса (т. е. интенсивность проявления ОТКМС) на изученных поверхностях при T=625 и 680 K, рассчитанные из данных рис. 2, составляют 1.6 и 1.1, соответственно.

На рис. 3 представлена зависимость периода индукции от температуры. Как и следовало ожидать, здесь наблюдается обратная картина, т. е. при 625 K наблюдается минимум, а при 680 K – максимум.

Экспериментально измеренные концентрации ведущих цепь пероксидных радикалов в области максимальной скорости при T=625 K в первом реакторе составляют $2,7(10^{13} \text{ част.см}^{-3})$, а во втором – $2,3(10^{13} \text{ част.см}^{-3})$.

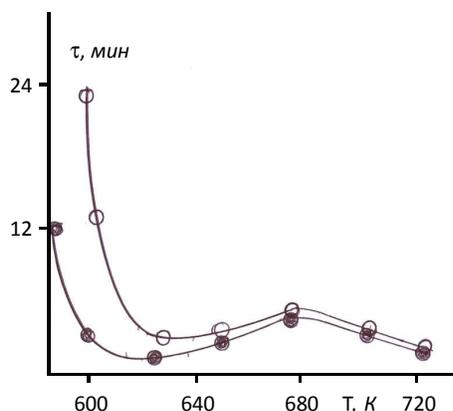
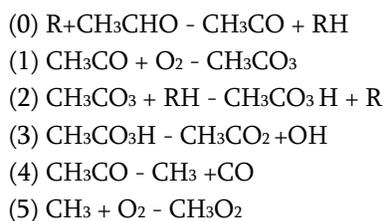


Рис. 3. Зависимость периода индукции (реакции окисления пропана от температуры в реакторах, обработанных борной кислотой (о) и хлористым калием (●).

Анализ молекулярных продуктов реакции при $T = 625 \text{ K}$ показывает, что качественный состав молекулярных продуктов для двух изученных обработок реакторов практически одинаков. Разница лишь в том, что в первом реакторе обнаруживаются органические пероксиды, а во втором – они полностью отсутствуют. Что касается пероксида водорода, отметим, что концентрация его в первом реакторе в 1.3 раза больше, чем во втором. Кроме вышеуказанных факторов, суммарный выход олефинов, рассчитанный на израсходованный пропан, сравнительно больше во втором реакторе и достигает 31%, тогда как в первом реакторе он составляет 29%.

В работах [9,10] нами было изучено влияние добавок основных продуктов окисления пропана на реакцию в области ХП и ОТКМС. Было показано, что ацетальдегид и надуксусная кислота являются промоторами, а формальдегид, пары воды и олефины – ингибиторами процесса окисления. При этом максимальная концентрация пероксидных радикалов при добавках промоторов приблизительно в 2,5 раза больше, чем при добавках ингибитора. Следует отметить, что во всех случаях отрицательный температурный ход скоростей при всех упомянутых добавках начинается также примерно с 625 K и определяется совокупностью представленных ниже реакций:



Результаты настоящих исследований, а именно, неизменность температурной области ОТКМС при различных обработках поверхности реакционного сосуда, наряду с данными работ [9, 10], свидетельствуют

о решающей роли конкуренции гомогенных реакций разветвления (1-3) и распада (4) одного и того же активного центра – ацетильного радикала. Одной из причин изменения интенсивности проявления ОТКМС может быть и то, что диссоциативная адсорбция пропана зависит от природы поверхности реактора. Известно, в частности, что на оксидных поверхностях она составляет 60 *кДж/моль* [11]. В работе [12] методом ЭПР показано, что активация углеводородов, а также выход радикалов с поверхности в объем зависит как от природы углеводорода, так и от природы обработки поверхности реактора. Известно также, что радикалы легче погибают на поверхности, обработанной KCl, чем на поверхности, покрытой борной кислотой [3, 4].

Таким образом, природа обработки стенок реактора влияет на выраженность проявления явления ОТКМС, не затрагивая при этом температурную область его существования.

ՌԵԱԿՏՈՐԻ ՄԱԿԵՐԵՎՈՒՅՑԻ ՄՇԱԿՄԱՆ ԲՆՈՒՅՑԻ ԱԶՐԵՅՈՒԹՅՈՒՆԸ ՊՐՈՊԱՆԻ ՕՔՍԻԴԱՑՄԱՆ ՌԵԱԿՑԻԱՅԻ ԱՌԱՎԵԼԱԳՈՒՅՆ ԱՐԱԳՈՒԹՅԱՆ ԲԱՑԱՍԱԿԱՆ ՋԵՐՄԱՍՏԻՃԱՆԱՅԻՆ ԳՈՐԾԱԿՑԻ ՏԻՐՈՒՅՑԻ ԵՎ ԱՐՏԱՀԱՅՏՎԱԾՈՒԹՅԱՆ ՎՐԱ

Պ. Ս. ԴՈՒԿԱՍՅԱՆ

Հետազոտվել է ռեակտորի մակերևույթի մշակման բնույթի ազդեցությունը պրոպանի օքսիդացման դինամիկայի վրա սառը բոցերի և ռեակցիայի առավելագույն արագության բացասական ջերմաստիճանային գործակցի տիրույթում (580-740) *К*։ Ցույց է տրվել, որ ռեակտորի մակերևույթի բնույթը էապես ազդում է պրոպանի օքսիդացման ռեակցիայի առավելագույն արագության բացասական ջերմաստիճանային գործակցի արտահայտվածության վրա։ Հաստատվել է, որ մակերևույթի բնույթը գրեթե չի ազդում օքսիդացման ռեակցիայի և բացասական ջերմաստիճանային գործակցի ջերմաստիճանային տիրույթի վրա։ 670 *К*-ից սկսած ջերմաստիճաններում օքսիդացման դինամիկան կախված չէ ռեակտորի մակերևույթի մշակման բնույթից։

THE INFLUENCE OF THE REACTOR SURFACE NATURE ON DISPLAY AND REGION OF NEGATIVE TEMPERATURE COEFFICIENT OF MAXIMUM RATE IN PROPANE OXIDATION

P. S. GUKASYAN

A.B. Nalbandyan Institute of Chemical Physics NAS RA
5/2, P. Sevak Str., 0014, Yerevan, Armenia
E-mail: petros@ichph.sci.am

The influence of reactor surface nature on the propane oxidation dynamics in the region of cool flames and negative temperature coefficient (NTC) of maximum rate has been studied. Experiments were carried out in static reactor at $P_{C_3H_8} = P_{O_2} = 16.6 \text{ kPa}$ (calculated for $T=300 \text{ K}$), $T = 580-740 \text{ K}$.

It was shown that display of NTC in the reactor treated with boric acid is 1.5 times more than that in the reactor coated with KCl. The conclusion was made that the relationship may be explained by the difference in reaction products formed in the course of propane oxidation in reactors with different surfaces.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] *Owen K., Golley T.* //Automotive Fuels Reference Book. Warendale. PA 1995, 530 p.
- [2] *Northrup Grumman* //Diesel Fuel Oils. 2003. X Report NGMS-232 PPS. January. 2004.
- [3] *Семенов Н.Н.* Цепные реакции. М., Изд. АН СССР, 1961, 495 с.
- [4] *Азатян В.В.* //Успехи химии, 1985, т. 54, вып. 1, с. 33.
- [5] *Погосян М.Дж., Гукасян П.С., Манташян А.А.* //Кинетика и катализ, 1983, т. 24, №6, с. 1493.
- [6] *Парфенов Ю.В., Веденеев В.И., Романович Л.Б., Басевич В.Я.* //Известия АН СССР, 1997, №12, с 2120.
- [7] *Гукасян П.С.* //Хим. ж. Армении, 2009, т. 62, №3-4, с. 309.
- [8] *Манташян А.А., Налбандян А.Б.* //ЖФХ, 1972, т. 46, с. 3030.
- [9] *Манташян А.А., Гукасян П.С.* //Химическая физика, 1997, v. 16, №3, с. 92.
- [10] *Gukasyan P.S., Mantashyan A.A.* //Chem. Phys. Reports, 1997, v. 16, №3, p. 483.
- [11] *Gildardini F., Bell A.T., Chacabory A., Boubet P.* //J. Phys. Chem., B, 2000, v. 104, №51, p. 1225.
- [12] *Gukasyan P.S.* //Materials Inter. Conference "Physical Method for Catalytic Reazarch". Novosibirsk, 1999, p. 33.