

ИССЛЕДОВАНИЕ РАЗОГРЕВОВ ПРИ ХОДНОПЛАМЕННОМ ОКИСЛЕНИИ БУТАНОВ

Т. Р. Симонян, А. А. Манташян

(Ереван)

Исследование явления холодных пламен, сопровождающего медленное окисление углеводородов, на данном этапе направлено на установление химического механизма реакции в этом особом режиме протекания процесса. В [1, 2] получены данные об образовании радикалов и закономерностях накопления их в режиме холоднопламенного окисления, позволившие конкретизировать представления о причинах возникновения и затухания холодных пламен. Они подтверждают также представления о том, что на развитие и затухание пламени существенное влияние оказывают тепловыделения. С этой точки зрения представляются важными сведения о распределении локальных тепловыделений по сечению реактора при прохождении холодного пламени. В настоящей работе изучалось холоднопламенное окисление *n*- и *изо*-бутана.

Опыты проводились в статической системе (при $C_4H_{10}:O_2=1:1$) в цилиндрических реакторах, выполненных из кварца и молибденового стекла, промытых водным раствором HF. Изменение давления реагирующей смеси контролировалось с помощью стеклянного мембранного манометра. Две дифференциальные термопары (хромель — алюминель, $d_{сп}=0,2$ мм) имели общий нулевой спай, расположенный на наружной стенке реактора, и через делитель напряжения соединялись со входом самописца. В контрольных опытах использовались термопары с $d_{сп}=0,12$ мм. Заметных отличий не обнаружено. Поверхность термопар пассивировалась по методике [3]. Для получения температурного профиля по диаметру реактора один из спаев закреплялся в одной точке реактора, а другой перемещался по оси сечения реактора от одной стенки по другой. Реактор помещался в горизонтальную печь, имеющую смотровые окна сбоку и с торца. Основные результаты получены в стеклянном сосуде.

Области холоднопламенного окисления *n*- и *изо*-бутанов в реакторе диаметром 6 см и *изо*-бутана в реакторе диаметром 11 см представлены на рис. 1. Данные по *n*-бутану согласуются с имеющимися в литературе [4]. Область возникновения холодных пламен в *изо*-бутане сильно смещена в сторону высоких давлений. Увеличение диаметра реактора с 6 до 11 см сильного влияния на области возникновения холодных пламен не оказывало (см. рис. 1, б, в).

Существует мнение [5, 6], что холодное пламя представляет собой волну свечения, распространяющуюся из центра реактора к его периферии. В настоящих опытах, однако, на фоне общей люминесценции, предшествующей вспышке, в «верхней» части реактора возникал яркосветящийся и очень четкий плоский фронт пламени, который плавно опускался вниз и постепенно угасал примерно в середине реактора. Прохождение пламени сопровождалось возрастанием давления и температуры. Типичные кривые изменения температуры в режиме холоднопламенного окисления *изо*-бутана при $T_n=310^\circ C$ и $p_n=246$ торр в двух точках реактора представлены на рис. 2. Аналогичная картина наблюдается и в случае нормального бутана. Изменение температуры при прохождении вспышки IV незначительно по сравнению с предшествующими пламенами. В этом случае процесс сопровождается лишь общим свечением реагирующей смеси.

На основании данных для различных точек по вертикальной оси реактора, аналогичных представленным на рис. 2, построены профили разогревов по вертикальной оси

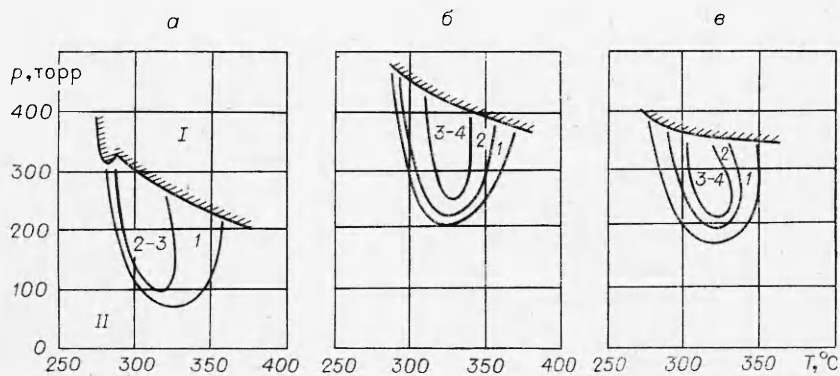


Рис. 1. Области холодных пламен (цифрами показано число холодных пламен).

а) $n-C_4H_{10}:O_2=1:1$, реактор диаметром 6 см; б) $iso-C_4H_{10}:O_2=1:1$, $d=6$ см; в) $iso-C_4H_{10}:O_2=1:1$, $d=11$ см. I — двухстадийное воспламенение; II — медленная реакция.

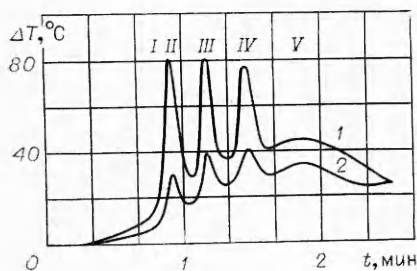


Рис. 2. Динамика изменения температуры на расстоянии 2 (1) и 7,6 см (2) от «верхней» стенки.

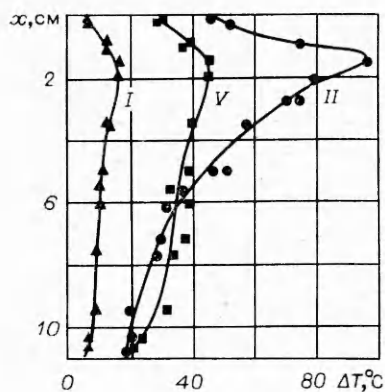


Рис. 3. Температурный профиль на вертикальной оси сечения реактора ($d=11$ см).

сечения реактора (рис. 3). Характерные точки, для которых построены профили разогревов, на рис. 2 обозначены римскими цифрами. Кривые III и IV на рис. 3 не приводятся, так как они практически совпадают с кривой II. Видно, что уже в медленной реакции создается асимметричное распределение температур по вертикальной оси реактора (рис. 3, I). Температура стенки реактора с наружной стороны составляла 310° . При удалении от «верхней» стенки разогрев растет, достигая 16°C на расстоянии 1,5 см. Ниже разогревы снова уменьшаются.

В откаченном реакторе заметного изменения температуры не наблюдается. При заполнении воздухом максимальная разница температур по всему сечению не превышает 2° . Лишь протекающая реакция создает возрастающее асимметричное распределение, смещая разогрев в верхнюю часть реактора. Причиной этого, вероятно, могут быть конвективные явления. В результате соответствующего распределения скоростей химических реакций по сечению в верхних частях реактора могут раньше накопиться сравнительно большие концентрации активных промежуточных продуктов, ответственных за возникновение холодного пламени. Этим можно объяснить появление пламени в верхней части реактора и его распространение вниз.

Распределение температур по сечению при прохождении пламени остается таким же, как и до него. Однако разогрев относительно стенки достигает $90-95^\circ$ в точке на 1,5 см ниже «верхней» стенки (см. рис. 3). Симбатно изменению ΔT по вертикальной оси вниз меняется и яркость фронта пламени. Распределение температур по горизонтальной оси реактора в момент прохождения холодного пламени не превышает $5-7^\circ$.

Опыты показали, что уменьшение диаметра реактора на 3 см не привело к изменению наблюдаемых закономерностей. На основании полученных кинетических кривых разогревов оценена скорость опускания фронта пламени ($4-7$ см/с). Полученные результаты свидетельствуют, что следует ожидать и соответствующего распределения концентраций радикалов по сечению реактора.

Поступила в редакцию
23/IX 1977

ЛИТЕРАТУРА

1. П. С. Гукасян, А. А. Манташян, Р. А. Саядян. ФГВ, 1976, 12, 5, 789.
2. А. А. Манташян, П. С. Гукасян. Докл. АН СССР, 1977, 234, 379.
3. В. В. Азатян, А. А. Шавард и др. Докл. АН СССР, 1975, 224, 841.
3. J. Bardwell. Fifth Symposium on Combustion, 1954.
5. Б. В. Айвазов, М. Б. Нейман. ЖФХ, 1936, 8, 88.
6. J. N. Bradley, G. A. Jones a. o. Tenth Symposium on Combustion, 1965.

К ВОПРОСУ ОБ ОТРЫВЕ ЭЛЕКТРОННОЙ ТЕМПЕРАТУРЫ УГЛЕВОДОРОДНОГО ПЛАМЕНИ В РЕЗУЛЬТАТЕ СОУДАРИЙ ВТОРОГО РОДА

Т. С. Бондаренко, Ю. С. Иващенко

(Красноярск)

В последнее время получило развитие представление о возможности отрыва электронной температуры углеводородного пламени от газовой за счет соударений второго рода электронов с неравновесно-возбужденными колебательными уровнями газовых молекул. В основополагающей работе [1] дан количественный анализ степени отрыва