

15. G. Dixon-Lewis. Fourteenth Symposium (International) on Combustion, the Combustion Institute, Pittsburgh, Pa., 1973, p. 144.
16. D. B. Spalding. Combustion and Flame, 1957, 1, 287, 296.
17. Л. А. Ловачев. Докл. АН СССР, 1970, 193, 634.
18. L. A. Lovachev. Combustion and Flame, 1971, 17, 275.
19. L. A. Lovachev. Combustion and Flame, 1964, 8, 87.

ОБНАРУЖЕНИЕ ВЫСОКИХ КОНЦЕНТРАЦИЙ РАДИКАЛОВ В ЗОНЕ ХОЛОДНОГО ПЛАМЕНИ В РЕАКЦИИ ОКИСЛЕНИЯ ПРОПАНА

П. С. Гукасян, А. А. Манташян, Р. А. Саядян,

Механизм возникновения холодных пламен, сопровождающих окисление углеводородов, изучается на протяжении многих лет. Считается, что наблюдаемое при окислении углеводородов многостадийное воспламенение имеет цепную или тепловую природу [1, 2]. В настоящей работе для исследования холодных пламен в реакции окисления пропана применен кинетический метод вымораживания радикалов [3] с целью обнаружения ведущих активных центров в предпламенной области и непосредственно в зоне пламени, а также для измерения концентраций радикалов в этих двух разных режимах протекания процесса.

Опыты проводились в статических и струевых условиях со смесью $C_3H_8 : O_2 = 1 : 1$ при $p = 270$ мм рт. ст. и $T = 330^\circ C$. Для стабилизации холодного пламени в струевых условиях был разработан реактор (рис. 1), состоящий из двух последовательно соединенных через узкую трубку цилиндрических сосудов из молибденового стекла. В первой части реактора ($d = 6,1$ см, $l = 28$ см) время контакта соответствовало периоду индукции возникновения холодного пламени. Во второй части ($d = 6,1$ см, $l = 11,5$ см), где стабилизировалось стационарное пламя, время контакта примерно соответствовало продолжительности возникновения и затухания вспышки в статических условиях. На рис. 1 приводится также кинетическая кривая изменения давления в статических условиях, которая наглядно показывает разделение двух процессов в обеих частях реактора. Высокие линейные скорости в узкой трубке, сечение которой \sim в 40 раз меньше сечения реактора, не позволяли пламени распространиться в первый объем.

Вымораживание и накопление радикалов из предпламенной области и зоны холодного пламени производилось путем отбора небольшой части газового потока через отводы 4. Концы трубок 3, входящих в реактор, были снабжены диафрагмой с узкой щелью 5, через которую отбирались газы. Струя отобранных газов, содержащая исходные веществ-

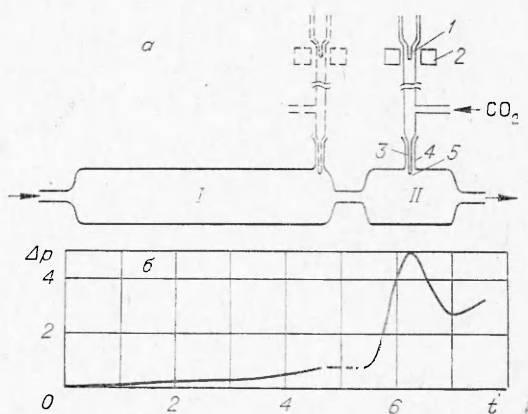


Рис. 1. Принципиальная схема установки (а) и изменение давления реагирующей смеси во времени (б) (координаты взяты в условных единицах).

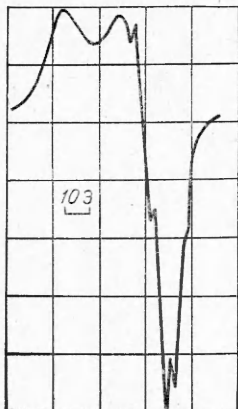


Рис. 2. Спектр ЭПР перекисных радикалов, вымороженных из реакции окисления пропана.

ва, стабильные продукты и свободные радикалы, при низких давлениях ($p < 0,1$ мм рт. ст.) направлялась на узел вымораживания 1, помещенный в резонатор радиоспектрометра ЭПР 2. Количество прошедшего через щель газа не превышало 0,3% от общего количества газа, проходящего через реактор. Поэтому процесс не претерпевал заметных возмущений. Опыты показали, что из конца зоны предпламенной области за 30 мин удается накопить значительное количество радикалов. Их спектр ЭПР приводится на рис. 2. По числу линий и ширине расщеплений спектр принадлежит перекисным радикалам.

Для определения концентраций радикалов в зоне реакций измерялось абсолютное количество вымороженных парамагнитных частиц за время опыта и объем отобранного на вымораживание газа. Расчеты показали, что концентрация радикалов в конце первого реактора, т. е. непосредственно перед возникновением холодного пламени ($t_k = 28$ с) составляет $6 \cdot 10^{12}$ см $^{-3}$. При меньших временах контакта концентрация активных центров несколько ниже. Например, при $t_k = 18$ с она не превышает $3 \cdot 10^{12}$ см $^{-3}$. В предлагаемой области по мере возрастания скорости превращения концентрации радикалов постепенно возрастают, следуя законам цепных вырожденно-разветвленных реакций.

Другая картина наблюдается при переходе в область холодного пламени. Экспериментальные данные показывают, что концентрация радикалов в зоне холодного пламени резко возрастает по сравнению с предпламенной областью и достигает значения $2,3 \cdot 10^{14}$ см $^{-3}$, что в 40 раз больше концентрации радикалов в предпламенной области. Согласно хроматографическим данным, выгорание пропана в зоне пламени не превышает 5%. Таким образом, при переходе из области медленной реакции в зону холодного пламени происходит резкое возрастание концентрации активных центров. Спектр ЭПР радикалов, вымороженных из холодного пламени, идентичны спектрам радикалов, накапливающихся в медленной реакции. Возникновение холодных пламен связано с резким возрастанием скорости основной реакции, которое приводит к тому, что за время возникновения и затухания холодного пламени ($6 \div 7$ с) в статических условиях заметно изменяется давление (рис. 3). Изменение давления в реакторе от начала реакции до появления первого пламени составляет $\Delta p = 5$ мм рт. ст. (за $t = 105$ с). Из данных рис. 3 видно, что нарастание давления в зоне пламени связано не только с превращением исходных веществ. Оно происходит также и в результате разогрева из-за тепловыделения, сопровождающего быструю реакцию. О том, что тепловыделение есть следствие быстрой реакции, а не причина ее, свидетельствуют кривые изменения давления и температуры при возникновении холодного пламени, полученные в работе [4], в реакции окисления пентана: сначала наблюдается возрастание давления и лишь спустя некоторое время начинается увеличение T .

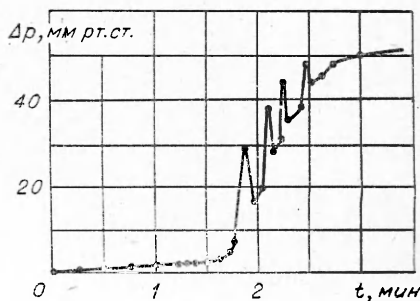
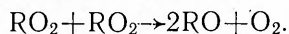


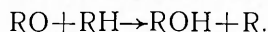
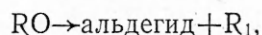
Рис. 3. Изменение давления реагирующей смеси ($C_3H_8 : O_2 = 1 : 1$) во времени, в статических условиях, в кварцевом реакторе $d = 6,1$ км, $l = 18$ см, $T = 330^\circ C$, $p = 270$ мм рт. ст.

Измерения показали, что во второй части реактора в зоне холодного пламени температура мало отличается от температуры в предпламенной области и составляет вблизи стенки 349°C, а в центре реактора 354°C. Таким образом, температура стабилизированного пламени всего на 24° превышает температуру в первой части реактора. Такой небольшой разогрев не может увеличить скорость реакции в 40 раз (при изменении температуры от 330 до 350°C в реакции окисления пропана максимальная скорость процесса для исследованной смеси при $p=270$ мм рт. ст. возрастает всего в несколько раз). Это свидетельствует о том, что резкое увеличение концентрации радикалов в холодном пламени имеет цепную природу. Причиной перехода медленной реакции в быструю может быть достижение предельной концентрации высших альдегидов, при которой происходит цепное воспламенение, как это предположено в работе [5]. По данным работы [6] в зоне холодного пламени концентрация высших альдегидов не возрастает, а уменьшается, в то время как концентрация перекиси увеличивается. Концентрация альдегидов растет в медленной реакции в периодах между появлением холодных пламен.

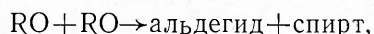
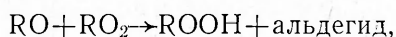
Возникновение высоких концентраций активных центров в зоне холодного пламени может приводить к отрицательному взаимодействию цепей. Как показано в работе [7], малоактивные перекисные радикалы RO_2 , накапливаясь в значительных концентрациях в реакции окисления углеводородов, вступают во взаимодействие между собой, образуя алкоксильные радикалы



Последние, будучи более активными, продолжают цепь [7—9]

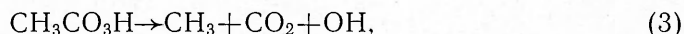
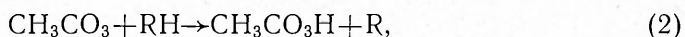


Наряду с этим, в условиях холодных пламен, когда концентрация радикалов значительно выше, могут протекать реакции:



приводящие к сокращению длины цепи. Эти процессы будут, по-видимому, отвечать в основном за тепловыделение и образование возбужденных молекул, с которыми связано свечение в пламени.

Однако причина уменьшения скорости процесса, приводящая к затуханию пламени в статических условиях, может быть и иной — уменьшение скорости реакции разветвления по мере повышения температуры [10]. По схеме [10] разветвление связано с радикалами CH_3CO , образующимися из ацетальдегида



При высоких температурах, по мере разогрева в зоне холодного пламени, радикалы CH_3CO будут распадаться по реакции (4), в результате чего уменьшается разветвление и, следовательно, скорость реакции. В стабилизированном пламени нет значительного разогрева, поэтому разветвление все еще протекает эффективно.

*Лаборатория химической физики
АН АрмССР,
Ереван*

*Поступила в редакцию
16/VI 1975*

ЛИТЕРАТУРА

1. Н. Н. Семенов. О некоторых проблемах химической кинетики и реакционной способности. М., Изд-во АН СССР, 1958.
2. В. Я. Штерн. Механизм окисления углеводородов в газовой фазе. М., Изд-во АН СССР, 1960.
3. А. А. Манташян, А. Б. Налбандян. ЖФХ, 1972, 46, 3030.
4. R. Hughes and R. F. Simons. Combustion and Flame, 1970, 14, 103.
5. Н. С. Ениколомян, С. С. Поляк, В. Я. Штерн. ЖФХ, 1958, 32, 2224.
6. D. H. Newitt, L. S. Thonges. J. Chem. Soc., 1937, 1656.
7. А. А. Манташян, М. А. Бейбутян и др. Докл. АН СССР, 1972, 202, 120.
8. М. А. Бейбутян, А. А. Манташян, А. Б. Налбандян. Арм. хим. журнал, 1972, 25, 831.
9. А. А. Манташян. Докт. дис. ИХФ АН СССР. М., 1974.
10. Н. С. Ениколомян. Докл. АН СССР, 1958, 119, 520.

РЕЖИМЫ ГЕНЕРАЦИИ В ГДЛ С ТЕРМИЧЕСКИМ ВОЗБУЖДЕНИЕМ И СМЕШЕНИЕМ В СВЕРХЗВУКОВОМ ПОТОКЕ

*А. В. Крауклис, В. Н. Крошко, Р. И. Солоухин,
Н. А. Фомин*

Несмотря на широкое распространение, которое получили газодинамические способы получения потоков инверсной среды, плотности колебательной энергии, запасаемой в резонаторе ГДЛ, остаются невысокими. Практически в системах на CO_2 и азоте они не превышают $5\div 6$ Дж/г, а эффективность преобразования тепловой энергии в световую в этом случае не превышает примерно 0,5% [1—3]. Ранее [4—7] была продемонстрирована возможность существенного увеличения плотности замороженной колебательной энергии — при переходе к системам с отдельным тепловым возбуждением и смешением в сверхзвуковом потоке. Теоретически в таких системах плотность замороженной колебательной энергии может достигать 100 Дж/г и выше. В экспериментах [7] при электродуговом подогреве азота в системе на смешении удельная энергия выходного луча лазера составляла около 20 Дж/г. В данной работе показано, что и при чисто тепловом способе возбуждения азота (сжатие и нагрев в ударных волнах) удельная энергия, выводимая из резонатора ГДЛ, может превышать 20 Дж/г.

Схема установки и методы измерений были описаны ранее [6, 8].

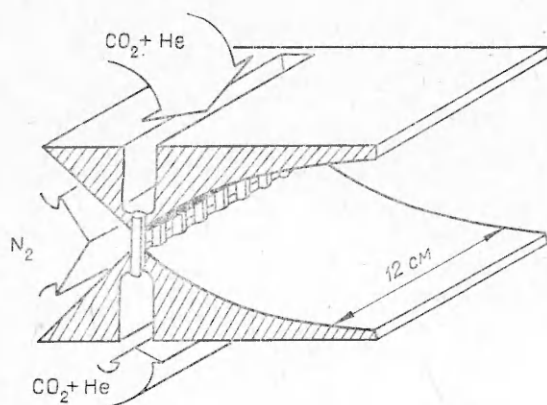


Рис. 1. Устройство сопла.

В данной работе, в отличие от [8], в ГДЛ использовалось сопло с вертикально расположенными трубочками (рис. 1). Диаметр трубочек 2 мм, ширина продольных щелей между ними 0,9 мм. Критическое сечение при «замораживании» азота в такой конструкции определяется расстоянием между трубочками, а изменением высоты трубочки можно регулировать расход газа и отношение площадей критического и выходного сечений