

УДК 541.126:662.612.13

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

А. М. ЛИСИЧКИН, И. А. НОЖКИНА, В. Я. ШТЕРН

## НОВЫЕ ФАКТЫ В ОКИСЛЕНИИ И САМОВОСПЛАМЕНЕНИИ АЛКАНО-ВОЗДУШНЫХ СМЕСЕЙ

(Представлено академиком Н. Н. Семеновым 20 VI 1969)

К числу наиболее сложных и недостаточно решенных проблем химии окисления углеводородов по праву можно отнести вопрос о природе холодного пламени и многостадийного самовоспламенения. В настоящее время о холодном пламени сложилось представление как о специфическом и неотъемлемом признаке низкотемпературного окисления и низкотемпературного самовоспламенения большого числа соединений главным образом алифатического ряда<sup>(1-3)</sup>. Однако нами при изучении особенностей термического самовоспламенения алкано-воздушных смесей получены данные, которые позволяют усомниться в правильности этого положения.

Окисление и самовоспламенение *n*-алканов изучалось в статических условиях в реакторе из нержавеющей стали в диапазоне температур от 250 до 650°С и давлений от 0,1 до 15 ата. В центре реактора помещен полый шаровой насадок — турбулизатор со 112 отверстиями, диаметром 1 ÷ ÷ 1,2 мм, через которые при впуске в реактор с большой скоростью поступает испытываемая смесь. Анализ процесса осуществлялся на основании осциллографических записей давления, регистрируемого тензодатчиком, хемилюминесцентного свечения, фиксируемого фотоумножителем, температуры реагирующей смеси, определяемой термометром сопротивления с нитью диаметром 9μ, а также по продуктам реакции, отбираемым из реактора с помощью отборочного клапана в любой момент по ходу реакции.

Были проведены несколько серий экспериментов, методически отличавшихся между собой в основном способом заполнения реактора алкано-воздушной смесью. В одних из них гомогенная смесь индивидуального углеводорода с воздухом комнатной температуры перепускалась из смесителя в откачанный нагретый реактор с помощью клапана (1-й способ перепуска). В этом случае длительность открытия клапана, приводимого в движение ударно-пружинным механизмом, не превышала 8 ÷ 10 мсек, и сам перепуск происходил при сверхкритическом перепаде давления. Другая серия опытов методически отличалась лишь тем, что вместо клапана была установлена мембрана, находящаяся на пределе самопроизвольного разрыва (2-й способ перепуска). В момент перепуска мембрана надрезалась ножом, приводимым в движение взрывным устройством. Проходное сечение раскрывшейся мембраны эквивалентно максимальному проходному сечению клапана. Установленными перед и за мембраной шайбами с большим числом отверстий малого диаметра устранялась возможность образования ударных волн в момент перепуска. В третьей серии экспериментов нагретый до температуры стенок реактора воздух при разрыве мембраны поступал в реактор, предварительно заполненный исследуемым углеводородом (3-й способ). Последний находился в реакторе без воздуха не более 1 ÷ 2 сек. В качестве объектов исследования были взяты пропано-, *n*-бутано-, *n*-пентано-, *n*-гексано- и другие воздушные смеси стехиометрического состава. Чистота исходных углеводородов — 99,0 ÷ 99,7%.

При изучении феноменологии областей самовоспламенения всех перечисленных выше *n*-алканов на установке с клапанным перепуском



(1-й способ) были получены данные\*, которые вполне укладывались во все предшествующее исследование и лишь несколько его продолжали. На рис. 1 представлена область самовоспламенения пропано-воздушных смесей и указана граница этой области. Как следует из рисунка, и это можно считать окончательно установленным, в обычно осуществляемых экспериментальных условиях 1-го способа перепуска нижнетемпературное (до  $480 \div 550^\circ$ ) горячее самовоспламенение возникает либо после полного угасания холодного пламени, спустя некоторый промежуток времени (зона  $B_1$ ), либо на фоне еще развивающейся холоднотемпературной стадии, т. е. до ее полного завершения (зона  $B_2$ ). Лишь в узкой зоне ( $A$ ), примыкающей к почти горизонтальной ветви пограничной кривой, не удается

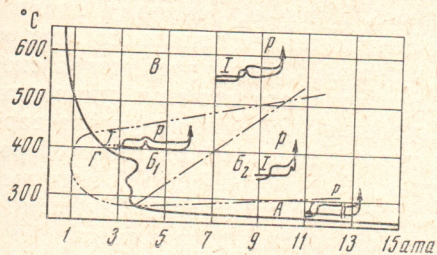


Рис. 1

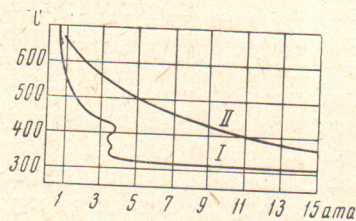


Рис. 2

Рис. 1. Область самовоспламенения пропано-воздушных смесей стехиометрического состава в случае перепуска по 1-му способу.  $A$  — зона низкотемпературного одностадийного самовоспламенения,  $B_1$  и  $B_2$  — зоны низкотемпературного двухстадийного самовоспламенения,  $B$  — зона высокотемпературного воспламенения,  $\Gamma$  — зона холоднотемпературного воспламенения.  $p$  и  $I$  — образцы осциллографических записей давления и свечения в соответствующих зонах

Рис. 2. Сравнение положения границ области самовоспламенения в случае перепуска по 1-му способу ( $I$ ) и по 2-му способу ( $II$ )

обнаружить каких-либо признаков холоднотемпературной стадии и самовоспламенение носит одностадийный характер. Регистрируемое при температуре выше  $500^\circ$  высокотемпературное самовоспламенение (зона  $B$ ) при низких давлениях является одностадийным, а при более высоких давлениях появлению горячего пламени предшествует холодное пламя, развивающееся до завершения полного прогрева смеси.

Переход от 1-го к 3-му способу перепуска (т. е. к смешению в реакционной зоне нагретых воздуха и алкана) означал элиминирование стадии прогрева углеводородо-воздушной смеси от низкой температуры до температуры стенок нагретого реактора. Оказалось, что отсутствие этой стадии (опыты проводились с теми же воздушными смесями алканов  $C_3 - C_6$ , что и по 1-му способу перепуска) резко отразилось на всем поведении смеси при температуре реактора. Действительно, из рис. 2 следует, что при 1-м способе перепуска пропано-воздушная смесь стехиометрического состава при температурах, например,  $350, 400$  и  $450^\circ$  впервые воспламеняется при 3,2; 3,4 и 2,5 ата соответственно, причем это самовоспламенение имеет двухстадийный характер. Предельные давления самовоспламенения при этих температурах у  $n$ -гексана еще ниже. В случае же перепуска по 3-му способу самовоспламенение тех же смесей не могло быть получено даже при 8—9 ата. В условиях столь высоких давлений смесь подвергалась всего лишь медленному окислению без возникновения не только горячего, но и холоднотемпературного воспламенения.

Из всех возможных объяснений этого явления нам кажется естественнее всего предположить, что причина его в наличии при 1-м способе перепуска и отсутствии при 3-м способе стадии прогрева смеси от комнатной температуры до температуры стенок реактора. Можно думать, что в стадии этого предварительного прогрева идет некая химическая подготовка

\* Опыты с 1-м способом перепуска были проведены с участием А. Н. Войнова.



смеси, которая затем при достижении смесью температуры стенок реактора обуславливает возникновение холодного пламени с последующим «облегченным» горячим взрывом. В чем состоит подобная активация смеси — пока неизвестно. Однако без нее, по-видимому, обычное двухстадийное низкотемпературное самовоспламенение возникнуть не может.

Как можно получить первое, хотя бы косвенное, подтверждение такой точки зрения? Многие, вероятно, раскрыло бы достижение предельных давлений самовоспламенения при 3-м способе перепуска. Если высказанная гипотеза верна, то достижение в этих условиях предельного давления должно было бы сказаться в возникновении одно-, а не двухстадийного самовоспламенения. К сожалению, из-за методических трудностей осуществить такой эксперимент пока не удалось. Пришлось поэтому пойти по другому пути, а именно, сохранения стадии предварительного прогрева смеси, по возможности сократив ее во времени. За счет увеличения скорости прогрева смеси, не оставляющей необходимого времени для химической подготовки в период прогрева. Подобным требованиям удовлетворяет перепуск холодной алкано-воздушной смеси в нагретый откачанный реактор при разрыве мембраны. В этом случае достигаются более значительные скорости движения воздушного заряда, и, как следствие, большая интенсивность турбулентности и увеличение скорости прогрева смеси.

С помощью такого перепуска были изучены области медленного окисления и самовоспламенения пропано-воздушных смесей стехиометрического состава. Было найдено, что действительно в указанных условиях медленное окисление лишено холоднопламенного воспламенения, а горячее самовоспламенение является одностадийным. Как видно из рис. 2, возникновение горячего самовоспламенения оказалось очень затрудненным, что проявляется 1) в резком смещении в сторону высоких температур и давлений границы области одностадийного самовоспламенения по сравнению с положением границы области двухстадийного самовоспламенения и 2) в увеличении на два-три порядка задержек одностадийного самовоспламенения по сравнению с соответствующими задержками двухстадийного самовоспламенения в одних и тех же точках диаграммы  $T - p$ . Полученная граница области одностадийного самовоспламенения оказалась качественно эквидистантной границе области одностадийного самовоспламенения метано-воздушных смесей, для которых и в случае 1 способа перепуска отсутствует холодное пламя.

Возможность появления в реагирующей смеси вещества, ингибирующего холодное пламя, в случае перепуска при разрыве мембраны была отвергнута следующими опытами. Холодная пропано-воздушная смесь при разрыве мембраны поступала, как обычно, в реактор. Спустя 1 сек. реакционная смесь отбиралась в промежуточную емкость, где принимала комнатную температуру, изотермически поджималась и медленно, вентиляем, перепускалась во второй реактор. Последний поддерживался при той же температуре, что и первый. При этом во втором реакторе регистрировалось двухстадийное самовоспламенение.

В настоящее время исследуется кинетика медленного окисления в условиях 2-го способа перепуска. Предварительные данные говорят о несколько ином механизме окисления при элиминировании стадии прогрева.

Таким образом, показано, что резко сокращая время прогрева реакционной смеси до температуры стенок реактора можно осуществить низкотемпературное окисление без холодного пламени и низкотемпературное самовоспламенение по типу одностадийного горячего взрыва.

Институт нефтехимического синтеза  
им. А. В. Топчиева  
Академии наук СССР  
Москва

Поступило  
20 VI 1969

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> В. Я. Штерн, Механизм окисления углеводородов в газовой фазе, М., 1960.  
<sup>2</sup> А. С. Соколик, Самовоспламенение, пламя и детонация в газах, М., 1960. <sup>3</sup> Б. Льюис, Г. Эльбе, Горение, пламя и взрывы в газах, М., 1960.