

В. В. АЗАТЯН

**МЕХАНИЗМ ИНГИБИРОВАНИЯ ЭТАНОМ ВОСПЛАМЕНЕНИЯ
ВОДОРОДО-КИСЛОРОДНЫХ СМЕСЕЙ**

(Представлено академиком В. Н. Кондратьевым 9 IV 1970)

Ингибирующее действие углеводородов на горение водородо-кислородных смесей, богатых водородом, обусловлено протеканием реакции



в которой атомы H заменяются радикалами R, приводящими в конечном итоге к обрыву цепей (¹⁻⁴). Было показано, что в случае, например, этана почти все этильные радикалы в условиях горения водорода приводят к обрыву цепей (^{4, 5}). Это значит, что в этих условиях можно пренебречь реакцией $C_2H_5 + O_2 = CH_3CHO + OH$, поскольку при ее протекании образовались бы радикалы OH, являющиеся активными центрами цепей при горении водорода.

В ряде работ (см. например (⁶⁻⁸)) указывается, что в такой реагирующей системе доминирующей реакцией этильных радикалов является реакция:



Образующийся радикал практически не активен в процессе горения водорода при не очень высоких температурах (⁹⁻¹¹), и, таким образом, последовательность реакций (5) и (6) равносильна обрыву цепей. С другой стороны, следует ожидать, что по аналогии с реакцией



протекающей с большой скоростью (¹¹), реакция



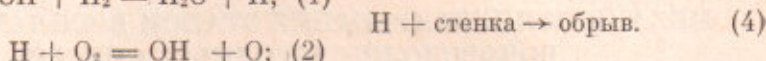
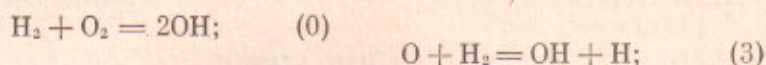
также должна быть очень быстрой. Действительно, эти реакции одинаковы по характеру, и (7) значительно экзотермичнее вследствие более слабой разрываемой связи. Следовательно, в случае важной роли реакции (6) добавки CO к смеси H_2 и O_2 должны уменьшать или практически полностью снимать ингибирующее действие этана. Отсутствие влияния CO должно означать, что или радикалы C_2H_5 реагируют не по пути (6) или скорость реакции (7) незначительна по сравнению с другими реакциями радикалов HO_2 в рассматриваемой реакционной системе. Если же процесс (6) является практически единственной реакцией этильных радикалов, подавление окисью углерода ингибирующего действия этана может быть использовано для изучения кинетики реакции (7).

В настоящей работе исследовалось влияние CO на воспламенение водорода, ингибированное этаном. Изучались нижние пределы воспламенения смесей $2H_2 + O_2 + 21,0\% N_2$ и $2H_2 + O_2 + 21,0\% CO$ совместно с нижними пределами воспламенения этих смесей, содержащих по 0,60% этана. Выбор азота в качестве инертного газа обусловлен близостью его газокинетических характеристик к соответствующим величинам окиси углерода.

С целью обеспечения протекания обрыва цепей в диффузионной области стенки цилиндрического кварцевого реакционного сосуда диаметром

5,4 см и длиной 15 см были покрыты окисью магния (¹²⁻¹⁴). Статическая вакуумная установка и методика эксперимента нами описаны ранее (^{12, 14}).

Механизм горения смеси $2\text{H}_2 + \text{O}_2$, разбавленной азотом, в отсутствие СО и этана вблизи нижнего предела воспламенения представляется следующей схемой (^{9, 10}):



Из критического условия самовоспламенения на основе этой схемы получается следующее выражение нижнего предела в диффузионной области обрыва цепей:

$$(Pp_{\text{O}_2})_{\text{N}_2} = (k_4^0)_{\text{N}_2} T^{2,5} / 2 \cdot 10^{19} k_2. \quad (I)$$

В этом уравнении P и p_{O_2} — давление смеси и парциальное давление O_2 соответственно, T — температура, k_i — константы скорости соответствующих реакций. Величина k_4^0 равна:

$$k_4^0 = \frac{23,2}{d^2} \frac{760}{(273)^{1,5}} D, \quad (II)$$

где d — диаметр сосуда, D — коэффициент диффузии атомов H при нормальных условиях (¹²). Индекс N_2 указывает на то, что смесь разбавлена азотом.

В присутствии малых добавок этана в этой смеси необходимо учитывать также реакцию (5), и нижний предел воспламенения описывается уравнением:

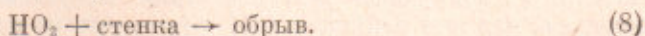
$$(Pp_{\text{O}_2})_{\text{N}_2}^{\text{RH}} = \frac{(k_4^0)_{\text{N}_2} T^{2,5}}{2k_2 \cdot 10^{19}} + \frac{k_5}{2k_2} (Pp_{\text{RH}})_{\text{N}_2}, \quad (III)$$

где p_{RH} — парциальное давление этана. Ограничение областью малых добавок обусловлено тем, что при больших добавках частичное окисление ингибитора за время от впуска горючей смеси до ее воспламенения может вызвать осложнения, в частности — некоторое занижение предела.

В присутствии СО механизм горения смеси $2\text{H}_2 + \text{O}_2$ вблизи нижнего предела опишется реакциями (1) — (4) и (1а), а предел воспламенения — уравнением, аналогичным (1):

$$(Pp_{\text{O}_2})_{\text{CO}} = (k_4^0)_{\text{CO}} T^{2,5} / 2k_2 \cdot 10^{19}. \quad (IV)$$

При наличии малых добавок этана и в случае протекания реакции (6) в механизме горения смеси в присутствии СО нужно учитывать реакцию (7) совместно с рекомбинацией радикала HO_2 :



В этом случае для нижнего предела получается выражение:

$$(Pp_{\text{O}_2})_{\text{CO}}^{\text{RH}} = \frac{(k_4^0)_{\text{CO}} T^{2,5}}{2k_2 \cdot 10^{19}} + \frac{k_5}{2k_2} \frac{k_8^0 T^{2,5}}{k_8^0 + k_7 \cdot 10^{19} Pp_{\text{CO}}} (Pp_{\text{RH}})_{\text{CO}}^{\text{RH}}. \quad (V)$$

Учитывая выражения (II) и (IV), из (III) и (V) получаем, в частности:

$$\frac{(Pp_{\text{O}_2})_{\text{N}_2}^{\text{RH}} - (Pp_{\text{O}_2})_{\text{N}_2}}{(Pp_{\text{O}_2})_{\text{CO}}^{\text{RH}} - (Pp_{\text{O}_2})_{\text{CO}}} = \left(1 + \frac{k_7 \cdot 10^{19} Pp_{\text{CO}}}{k_8^0 T^{2,5}} \right) \frac{(Pp_{\text{RH}})_{\text{N}_2}}{(Pp_{\text{RH}})_{\text{CO}}}. \quad (VI)$$

Таким образом, используя значения пределов воспламенения изученных смесей можно по (VI) определить величину k_7 . Видно, что если левая часть этого уравнения заметно больше $(Pp_{\text{RH}})_{\text{N}_2} / (Pp_{\text{RH}})_{\text{CO}}$, то k_7 можно

вычислить с точностью, с которой может быть известен коэффициент диффузии радикала HO_2 .

Опыты проводились в интервале $580\text{--}672^\circ\text{C}$. Результаты измерений представлены на рис. 1. Видно, что значения пределов воспламенения как в присутствии этана, так и в его отсутствие с большой точностью остаются неизменными при замене азота окисью углерода. Результаты воспроизводятся с точностью $1,5\%$.

Одинаковые значения пределов во всем температурном интервале при замене N_2 на CO в смесях без этана (кривая 1) указывают на то, что в обеих смесях радикалы OH вступают практически только в реакции продолжения цепей, что находится в хорошем согласии с литературными данными (^{9, 12, 15}).

Совпадение же значений пределов воспламенения смесей в присутствии этана при замене N_2 на CO (кривая 2) свидетельствует о том, что окись углерода не влияет на ингибирующее действие этана. Это означает, что если этильные радикалы действительно вступают в реакцию (6), то ингибирование осуществляется благодаря тому, что реакция (7) намного медленнее реакций радикала HO_2 , приводящих к обрыву цепей.

Полученные данные позволяют определить k_2 и k_3 и, в случае реагирования радикалов C_2H_5 в основном по пути (6), также оценить верхнюю границу константы скорости реакции (7). Действительно, уравнения (I) и (II) можно представить в виде:

$$\ln \frac{P_{\text{PO}_2}}{T^{2.5}} = \ln \frac{k_4^0}{2k_2^0 \cdot 10^{19}} + \frac{E_2}{RT},$$

где k_2^0 и E_2 — предэкспоненциальный множитель константы скорости и энергия активации реакции (2). Как видно из рис. 2, $\lg \frac{P_{\text{PO}_2}}{T^{2.5}}$ зависит от $1/T$ линейно, что хорошо согласуется с этим уравнением.

Значения E_2 и k_2^0 , определенные из наклона этой прямой и из отрезка на оси ординат, равны $16,6$ ккал/моль и $1,26 \cdot 10^{14}$ $\text{см}^3 \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{сек}^{-1}$ соответственно. Величина D , необходимая для вычисления k_4^0 по (II), рассчитывалась известным в литературе способом из соответствующих бинарных коэффициентов диффузии (¹⁶). Учитывалось некоторое отклонение температурной зависимости D от пропорциональности $T^{2.5}$ при температурах, более низких, чем температурная область наших опытов.

В работах, выполненных ранее с использованием метода пределов воспламенения, эта поправка, составляющая $10 \div 15\%$ от величины D , не учитывалась. Полученные значения E_2 и k_2^0 хорошо согласуются с литературными данными (¹¹).

Значение k_3/k_2 , рассчитанное из величин $(P_{\text{PO}_2})_{\text{ли}}$, $(P_{\text{PHI}})_{\text{ли}}$ и P_{PO_2} по выражению (III) с учетом (I), равно $32,5$ при 630° . Пользуясь величиной k_2 , определенной в настоящей работе, получаем $k_3 = 4,1 \cdot 10^{11}$ $\text{см}^3 \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{сек}^{-1}$ при 630° , в хорошем согласии с литературными данными (^{2, 5}), в частности с величиной k_3 , полученной методом э.п.р.

Близость мыса полуострова ингибированного воспламенения (рис. 1, кривая 2) не позволяет с большой точностью определить температурную зависимость k_3 .

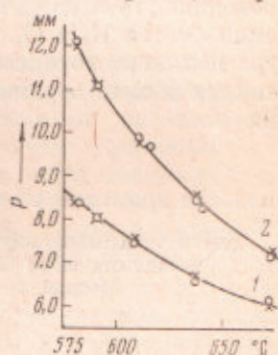


Рис. 1. Зависимость от температуры нижних пределов воспламенения смесей $2\text{H}_2 + \text{O}_2$ (1) и $2\text{H}_2 + \text{O}_2 + 0,60\%$ C_2H_6 (2), содержащих по 21% N_2 (кружки) или CO (крестики)

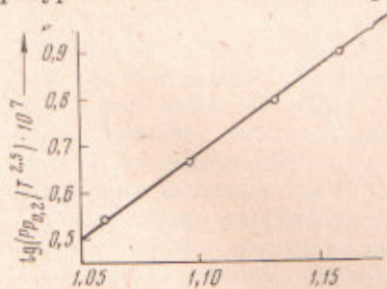
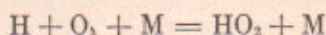


Рис. 2. Зависимость $\lg \frac{P_{\text{PO}_2}}{T^{2.5}} \cdot 10^7$ от $10^3 / T$ для смесей без этана

Практическое совпадение величин k_2 и k_3 , определенных в настоящей работе, с известными в литературе, свидетельствует о том, что уравнения (I) — (IV) находятся в количественном соответствии с экспериментальными данными, и что, в частности, этильные радикалы в конечном итоге приводят практически только к обрыву цепей.

Верхняя граница k_7 , оцененная из полученных данных по (VI), оказывается равной $6 \cdot 10^8 \text{ см}^3 \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{сек}^{-1}$. Эта величина, так же как и уравнения (V) и (VI), соответствуют случаю, когда этильные радикалы вступают практически только в реакцию (6).

Более точные данные по кинетике реакции (7) можно получить путем проводившегося нами изучения влияния CO на верхний предел воспламенения смесей H_2 и O_2 . Это позволит также проверить принятый в литературе механизм горения смесей CO и O_2 в присутствии водородсодержащих веществ вблизи верхнего предела воспламенения, согласно которому реакция



является практически единственной реакцией обрыва цепей.

Институт химической физики
Академии наук СССР
Москва

Поступило
31 III 1970

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Н. Н. Тихомирова, В. В. Воеводский, Цепные реакции окисления углеводородов в газовой фазе, Изд. АН СССР, 1955. ² V. V. Voevodskii, V. N. Kondratiev, Progress in Reaction Kinetics, 1, 43 (1961). ³ R. R. Baldwin, A. Melvin, J. Chem. Soc., 1964, 1785. ⁴ В. В. Азатян, А. Б. Налбандян, ЖВХО, 11, 162 (1966). ⁵ В. В. Азатян, С. Б. Филиппов, ДАН, 184, 625 (1969). ⁶ I. H. Knox, C. H. Wells, Trans. Farad. Soc., 59, 2766 (1963). ⁷ R. R. Baldwin, Intern. Oxid. Symp., 1, 489 (1967). ⁸ R. R. Baker, R. R. Baldwin, R. W. Walker, Chem. Commun., 23, 1382 (1969). ⁹ Н. Н. Семенов, О некоторых проблемах химической кинетики и реакционной способности, Изд. АН СССР, 1958. ¹⁰ Б. Льюис, Г. Эльбе, Горение, пламя и взрывы в газах, М., 1968. ¹¹ В. Н. Кондратьев, Константы скорости газофазных реакций, М., 1970. ¹² В. В. Азатян, В. В. Воеводский, А. Б. Налбандян, Кинетика и катализ, 2, 341 (1961). ¹³ В. В. Азатян, Арм. хим. журн., 20, 577 (1967). ¹⁴ В. В. Азатян, Кандидатская диссертация, ИХФ АН СССР, 1963. ¹⁵ E. J. Buckley, R. G. Norrish, Proc. Roy. Soc. A, 167, 318 (1938). ¹⁶ Д. А. Франк-Каменецкий, Диффузия и теплопередача в химической кинетике, «Наука», 1967.