

В. В. АЗАТЯН, А. И. ПОРОЙКОВА

**ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ЦЕПЕЙ ПРИ ИНГИБИРОВАННОМ  
ГОРЕНИИ ВОДОРОДА**

(Представлено академиком В. Н. Кондратьевым 19 X 1971)

Общепринятый механизм горения смесей  $H_2$  и  $O_2$ , близких к стехиометрическому, а также более богатых водородом, вблизи нижнего предела воспламенения представляется следующей схемой (<sup>1-3</sup>):



Вблизи второго предела вместо реакции (4) существенную роль играет реакция



Внутри полуострова воспламенения значительна также роль реакции



являющейся квадратичным обрывом цепей (<sup>4</sup>).

Ингибирование горения смесей  $H_2$  и  $O_2$  объясняется реакцией атомарного водорода с ингибитором



в которой активный центр цепей — атом  $H$  заменяется на радикал  $R$ , приводящий в конечном итоге к обрыву цепей (<sup>5, 6</sup>). Данные (<sup>7, 8</sup>) указывают на то, что в случае углеводородов радикалы  $R$  вступают в реакцию с  $O_2$  с образованием олефина и радикала  $HO_2$ :  $R + O_2 = R_1H + HO_2$ .

Принято считать, что при тех температурах, при которых скорость реакции  $HO_2 + H_2 = H_2O + OH$  незначительна, и при давлениях, не превышающих второй предел воспламенения, радикалы  $HO_2$  в процессе горения  $H_2$  неактивны и практически полностью рекомбинируют на стенках реакционного сосуда (<sup>1, 3</sup>).

Проведенный нами анализ показывает, однако, что даже на пределах воспламенения важными реакциями радикала  $HO_2$  являются его реакции с атомарным водородом:



Рассмотрим конкуренцию этих реакций с гетерогенной рекомбинацией



\* Очевидно, что в случае ненасыщенных соединений протекает также присоединение  $H$  к кратной связи.

в условиях нижнего предела ингибированного этаном воспламенения  $H_2$  в диффузионной области обрыва цепей. Рассчитаем с этой целью отношение

$$\frac{w_7 + w_8 + w_9}{w_{10}} = \frac{k_7 + k_8 + k_9}{k_{10}} [H], \quad (I)$$

где  $w_i$  — скорости и  $k_i$  — константы скорости соответствующих реакций.

Согласно работам (<sup>8, 9</sup>), первый предел воспламенения смеси  $2H_2 + O_2$  в присутствии 0,6% этана в сосуде с диаметром 5,4 см и с поверхностью, покрытой  $MgO$ , равен 6,75 тор при 933° К. Максимальная величина  $k_{10}$  соответствует течению реакции (10) в диффузионной области. В указанных выше условиях эта величина, рассчитанная по выражению (2), меньше  $350 \text{ сек}^{-1}$  (<sup>10</sup>), при 933° К. Согласно данным

$$k_7 + k_8 + k_9 = 10^{-10} \text{ см}^3 \cdot \text{молек}^{-1} \cdot \text{сек}^{-1}.$$

Концентрация атомов  $H$ , рассчитанная без учета реакций (7) — (9), на первом пределе воспламенения превышает  $10^{12}$  частиц/ $\text{см}^3$ . Действительно, рассчитаем величину  $[H]$ , например, при давлении на 1,5% ниже первого предела, имея в виду, что на самом пределе эта концентрация несколько выше.

Вне полуострова воспламенения стационарная концентрация атомов  $H$  определяется, как известно (<sup>2</sup>), выражением:

$$[H] = w_0 / |\varphi|. \quad (II)$$

Здесь  $w_0$  — скорость реакции спонтанного зарождения цепей,  $\varphi$  — фактор разветвления,  $\varphi = 2k_2(O_2) - k_4 - k_5(RH)$ , где  $k_2$  и  $k_4$  — константы скорости реакций (2) и (4). Пользуясь величинами  $k_0$ ,  $k_2$  и  $k_5$ , известными из (<sup>10</sup>), получаем:  $w_0 = 2k_0(H_2)(O_2) = 8,7 \cdot 10^{13}$  молек/ $\text{см}^3 \cdot \text{сек}$ ,  $\varphi \simeq 25 \text{ сек}^{-1}$ . Подставив эти значения  $w_0$  и  $\varphi$  в выражение (II), убеждаемся, что величина  $[H]$  достигает значения  $3,5 \cdot 10^{12}$  атомов/ $\text{см}^3$  (очевидно, что при  $\varphi < 0$  по мере расходования  $H_2$  и  $O_2$  эта концентрация медленно падает).

Приблизительно такая же величина  $[H]$  получается на пределе воспламенения при расчете, основанном на совместном рассмотрении кинетических уравнений, учитывающих реакции (0) — (6), и уравнения теплового баланса реагирующей системы. В последнем учитывались также реакции (7) — (9). В этом более строгом рассмотрении условие воспламенения отыскивается в виде условий особой точки системы дифференциальных уравнений, описывающих процесс, в которой условие седла на фазовой плоскости переходит в условие устойчивого узла (<sup>11, 12</sup>). Отметим, что из этого расчета следует, что саморазогрев реагирующей смеси на первом, а также на втором пределах воспламенения настолько мал, что условие предела с высокой степенью точности определяется равенством  $\varphi = 0$ .

Подставив значения  $[H]$ ,  $k_5$  и суммы  $k_7 + k_8 + k_9$  в (I), получаем  $(w_7 + w_8 + w_9) / w_{10} \simeq 0,1$ , т. е. суммарная скорость реакций (7) — (9) сравнима по величине со скоростью гетерогенной рекомбинации радикалов  $HO_2$ .

Представив условия предела воспламенения как равенство эффективных скоростей обрыва и разветвления цепей, получим

$$(O_2) = \frac{k_4}{2k_2} + \frac{k_5}{2k_2} \frac{2k_8[H] + k_{10}}{(k_7 + k_8 + k_9)[H] + k_{10}} [RH]. \quad (III)$$

Сопоставление результатов изучения кинетики реакций атомов  $H$  с этаном и пропаном, полученным методом пределов воспламенения без учета реакций (7) — (9), с данными, полученными методом э.п.р., показывает (<sup>13, 14</sup>), что величина

$$\beta = (2k_8[H] + k_{10}) / ((k_7 + k_8 + k_9)[H] + k_{10})$$

лежит между 0.85 и единицей. Близость значения  $\beta$  к единице следует объяснить тем, что при рассмотренных температурах величина суммы  $k_7 + k_8$  близка к  $k_9$  (<sup>15</sup>, <sup>16</sup>). Поскольку на первом пределе воспламенения в отсутствие ингибитора скорость образования радикалов  $\text{HO}_2$  незначительна, то не существенна и роль реакций (7) — (9).

Условие предела может быть также найдено описанным выше способом поиска переходной особой точки на фазовой плоскости, если систему кинетических дифференциальных уравнений свести к двум, описывающим изменение концентраций атомов H и радикалов  $\text{HO}_2$ .

В отличие от первого предела, на втором пределе даже в отсутствие водородсодержащего ингибитора роль реакций (7) — (9) должна быть заметной. Действительно, реакция



является одной из основных реакций атомов H. Вместе с тем расчет, аналогичный приведенному выше, показывает, что величина  $[\text{H}]$  на втором пределе, например при  $470^\circ$ , достигает  $10^{12}$  атомов/см<sup>3</sup>. Поэтому реакции между атомами H и радикалами  $\text{HO}_2$  успешно конкурируют с гетерогенной рекомбинацией последних\*.

Очевидно, что внутри полуострова воспламенения, где концентрации атомарного водорода намного больше, чем на пределах, роль реакций (7) — (9) еще более существенна.

Рассмотрим роль реакций (7) — (9) на втором пределе воспламенения, приняв реакционную схему (1) — (3), (6) — (10). При помощи метода квазистационарных концентраций соответствующую этой схеме систему дифференциальных уравнений вблизи пределов можно свести к системе из двух уравнений:

$$d[\text{H}] / dt = w_0 + (2a_2 - a_6 - a_4) [\text{H}] + (k_7 + k_9 - k_8) [\text{H}] [\text{HO}_2], \quad (\text{IV})$$

$$d[\text{HO}_2] / dt = a_6 [\text{H}] - a_{10} [\text{HO}_2] - (k_7 + k_8 + k_9) [\text{H}] [\text{HO}_2], \quad (\text{V})$$

где  $a_i$  — кинетические коэффициенты скорости соответствующих процессов.

Исследование системы уравнений (IV), (V) на критичность будем проводить согласно (<sup>11</sup>, <sup>12</sup>). Для этого от системы (IV), (V) перейдем к уравнению

$$\frac{d[\text{HO}_2]}{d[\text{H}]} = \frac{F([\text{H}], [\text{HO}_2])}{G([\text{H}], [\text{HO}_2])} = \frac{a_6 [\text{H}] - a_{10} [\text{HO}_2] - (k_7 + k_8 + k_9) [\text{H}] [\text{HO}_2]}{w_0 + (2a_2 - a_6 - a_4) [\text{H}] + (k_7 + k_9 - k_8) [\text{H}] [\text{HO}_2]} \quad (\text{VI})$$

и рассмотрим особые точки на фазовой плоскости  $[\text{HO}_2]$  —  $[\text{H}]$ . Для координат особых точек получаем

$$[\text{HO}_2]_{1,2} = \frac{a_2}{k_7 + k_8 + k_9} \frac{M + q - 1}{\rho} \left[ 1 \pm \sqrt{1 - \frac{4q(M\rho + 1 - M)}{(M - 1 - q)^2}} \right],$$

$$[\text{H}]_{1,2} = \frac{a_{10}}{2(k_7 + k_8 + k_9)} \frac{M - q - 1}{M\rho + 1 - M} \left[ 1 \pm \sqrt{1 - \frac{4q(M\rho + 1 - M)}{(M - 1 - q)^2}} \right],$$

где  $M$ ,  $\rho$ ,  $q$  — следующие безразмерные параметры:  $M = a_6 / (2a_2 - a_4)$ ;  $\rho = (k_7 + k_9 - k_8) / (k_7 + k_8 + k_9)$ ;  $q = w_0(k_7 + k_8 + k_9) / 2(a_2 - a_4)a_{10}$ .

Согласно (12), условием предела является равенство

$$(\partial F / \partial [\text{H}])_{1,2} \cdot (\partial G / \partial [\text{HO}_2])_{1,2} = (\partial F / \partial [\text{HO}_2])_{1,2} \cdot (\partial G / \partial [\text{H}])_{1,2},$$

\* Отметим, что при рассмотрении второго предела реакций (8) и (9) учитывались также в работе (<sup>18</sup>). Однако авторы принимают  $k_9 / k_8 = 30$ , что противоречит данным (<sup>15-17</sup>).

анализ которого приводит к следующему выражению предела воспламенения

$$M_n = 1 / (1 - \rho), \quad \rho \leq q / (1 + q); \quad (\text{VII})$$

$$M_n = 1 - q + 2\rho q + 2\sqrt{\rho q(1 - q + \rho q)}, \quad \rho \geq q / (1 + q). \quad (\text{VIII})$$

Из выражений (VII) и (VIII) следует, что положение предела на плоскости давление — температура и характер его зависимости от кинетических параметров системы может в заметной мере зависеть от параметров  $\rho$  и  $q$ . Так, при  $\rho \leq q / (1 + q)$  (малые  $a_{10}$ ) положение предела определяется соотношением кинетических констант реакций расходования  $\text{HO}_2$  в объеме и не зависит от константы скорости гетерогенной гибели радикала  $\text{HO}_2$ . К противоположному условию  $\rho \geq q / (1 + q)$  (большие  $a_{10}$ ) можно перейти, если покрыть стенки сосуда веществом, на котором рекомбинация эффективна, или уменьшить диаметр сосуда. В этом случае положение предела (VIII) зависит от константы скорости гибели  $\text{HO}_2$  на стенке.

На основании данных (<sup>15-17</sup>) можно принять, что  $(k_7 + k_8) \cdot 2 \simeq k_9$ . Тогда  $\rho = 1/3$ . Если  $\rho \leq q / (1 + q)$ , то  $M_n = 1,5$ . В противоположном случае для предела, найденного из (VIII), можно записать  $1,5 > M_n > 1$ . Мы видим, что введение квадратичных процессов может внести значительную поправку в условие предела  $M_n = 1$ , вычисленного при учете только линейных процессов превращения активных центров. Этим следует объяснить также наблюдаемую на опыте слабую зависимость верхнего предела от диаметра реакционного сосуда даже при тех температурах, когда роль реакции (4) незначительна. Действительно, если бы все радикалы  $\text{HO}_2$  приводили к обрыву цепей, второй предел воспламенения не зависел бы от диаметра сосуда. Между тем такая зависимость, так же как и зависимость от характера покрытия стенок, наблюдается (<sup>3</sup>).

Аналогичное рассмотрение кинетического уравнения активных центров совместно с уравнением теплового баланса показывает, что на первом и втором пределах роль самонагрева несущественна.

Для получения более точной информации о резком изменении режима реакции при варьировании начальных условий необходимо рассматривать изменение во времени всех параметров реагирующей системы.

Институт химической физики  
Академии наук СССР  
Москва

Поступило  
11 X 1971

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> А. Б. Налбандян, В. В. Воеводский, Механизм окисления и горения водорода, Изд. АН СССР, 1948. <sup>2</sup> Н. Н. Семенов, О некоторых проблемах химической кинетики и реакционной способности, Изд. АН СССР, 1958. <sup>3</sup> Б. Люкс; П. Эльбе, Горение, пламя и взрывы в газах, М., 1968. <sup>4</sup> В. В. Азатян, Н. Н. Семенов, Кинетика и катализ, **13**, № 1 (1972). <sup>5</sup> Н. Н. Тихомирова, В. В. Воеводский, Цепные реакции окисления углеводородов в газовой фазе, Изд. АН СССР, 1955. <sup>6</sup> R. R. Baldwin, R. F. Simmons, Trans. Farad. Soc., **51**, 680 (1955). <sup>7</sup> R. R. Baldwin, D. E. Hopkins, R. W. Walker, Trans. Farad. Soc., **66**, 189 (1970). <sup>8</sup> В. В. Азатян, ДАН, **196**, 825 (1971). <sup>9</sup> В. В. Азатян, Л. Б. Романович, Изд. АН СССР, сер. хим., **1971**, 941. <sup>10</sup> В. Н. Кондратьев, Константы скорости газозавных реакций, «Наука», 1970. <sup>11</sup> В. F. Gray, C. H. Yang, J. Phys. Chem., **69**, 274 (1965). <sup>12</sup> С. Н. Jang, V. F. Gray, 11 Symp. Comb., 1967, p. 1099. <sup>13</sup> В. В. Азатян, С. Б. Филиппов, ДАН, **184**, 625 (1969). <sup>14</sup> В. В. Азатян, С. Б. Филиппов, М. С. Хачатрян, Кинетика и катализ, **12**, 5 (1971). <sup>15</sup> А. Ф. Додонов, Г. К. Лавровская, В. Л. Тальрозе, Кинетика и катализ, **10**, 701 (1969). <sup>16</sup> M. A. A. Clyne, V. A. Thrush, Proc. Roy. Soc. A, **275**, 559 (1963). <sup>17</sup> J. E. Bennett, D. R. Blackmore, 13 Symp. Comb., 1971, p. 51. <sup>18</sup> Л. А. Ловачев, В. Т. Гонтковская, ДАН, **200**, № 4 (1971).