

М. П. МУЛЯВА, Г. В. ЩЕМЕЛЕВ, В. У. ШЕВЧУК

**О РЕАКЦИИ, ПРИВОДЯЩЕЙ К ОБРАЗОВАНИЮ
«ГОЛУБОГО ПЛАМЕНИ» ПРИ ОКИСЛЕНИИ
И САМОВОСПЛАМЕНЕНИИ БОГАТЫХ МЕТАНО-КИСЛОРОДНЫХ
СМЕСЕЙ**

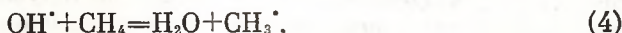
(Представлено академиком В. Н. Кондратьевым 24 XII 1973)

В 1955 г. Ванпе (¹) впервые нашел, что в богатых горючим метано-кислородных смесях ($2\text{CH}_4 + \text{O}_2$) при температуре $\sim 500^\circ\text{C}$ и атмосферном давлении появляется голубое свечение. Позднее «голубые» и «холодные» пламена при окислении метана кислородом или воздухом наблюдали также авторы работ (^{2, 3}). Экспериментально установлено (⁴⁻⁶), что спектры холодных и голубых пламен высших углеводородов, эфиров, ацетальдегида и высших альдегидов идентичны спектру возбужденного формальдегида*.

Так как энергия возбуждения формальдегида составляет не меньше 78 ккал/моль, то невозможно предположить, что возбужденные молекулы его образуются в ходе обычных реакций продолжения цепи, т. е. реакций свободного радикала с молекулой. Общепринятым поэтому является предположение о возникновении возбужденного формальдегида в результате взаимодействия двух радикалов. В системе $\text{CH}_4 - \text{O}_2$ такими реакциями могут быть следующие:



На реакцию (1) как возможный источник возбужденного формальдегида в системе $\text{CH}_4 - \text{O}_2$ впервые указал Эльбе (⁷). Тепловой эффект первой реакции составляет 122,5 ккал/моль, второй — 98,0 ккал/моль (⁸). Предполагается (^{9, 10}), что при окислении метана реакциями развития цепей являются:



причем лимитирующей будет реакция (4).

Можно показать, что для метано-кислородных смесей (например, для $\text{CH}_4 + \text{O}_2$) при температуре 500° и атмосферном давлении лимитирующей будет реакция (3).

Для скоростей W_3 и W_4 реакций (3) и (4) запишем $W_3 = k_3[\text{CH}_3][\text{O}_2] = a_3[\text{CH}_3]$ и $W_4 = k_4[\text{OH}][\text{CH}_4] = a_4[\text{OH}]$. Надежных экспериментальных данных о константе скорости реакции (3) нет. В литературе (^{9, 11}) имеются указания, что бимолекулярная реакция (3) протекает с небольшой энергией активации (равной 2—3 ккал/моль) и малым стерическим фактором ($10^{-3} - 10^{-4}$). Примем, что $k_3 = 6 \cdot 10^{10} \cdot e^{-2000/RT}$ см³/моль·сек. Тогда $a_3 = k_3[\text{O}_2] = 10^{4,93}$ (температура 500° , $P = 1$ атм., смесь $\text{CH}_4 + \text{O}_2$). Константа

* Когда была написана настоящая работа, появилось сообщение Шнайдера с сотрудниками (²⁰) о том, что спектр голубого пламени в системе $\text{CH}_4 - \text{O}_2 - \text{N}_2$ также идентичен спектру возбужденного формальдегида.

скорости реакции (4) равна $k=10^{13,90} \cdot e^{-5780/RT}$ см³/моль·сек (12).
 $a_4=k_4[\text{CH}_4]=10^{7,28}$.

Отношение $a_3:a_4=1:10^{3,35}$. Поэтому время развития цепи через радикал CH_3 много больше времени развития цепи через радикал OH и в наибольшей концентрации будут находиться радикалы CH_3 ($[\text{CH}_3]:[\text{OH}]\approx\approx 10^2$). Радикал HO_2 для уже развившегося процесса образуется по реакции разветвления при взаимодействии формальдегида с кислородом. Это малоактивный радикал, и если вероятность гибели его на стенках реактора достаточно мала (кварц, поверхности, покрытые B_2O_3 , большой диаметр реакционного устройства (3)), то он может накапливаться в системе. Прямых измерений концентрации радикалов HO_2 в системе CH_4-O_2 нет. Приведем здесь некоторые косвенные данные. В настоящее время установлено (14, 15) образование перекиси водорода при окислении метана в количествах, сравнимых с формальдегидом, причем образование перекиси связывается (16) с реакцией рекомбинации второго порядка радикалов HO_2 (квадратичный обрыв цепей). В системе H_2-O_2 вблизи третьего предела воспламенения концентрация радикалов HO_2 , вычисленная теоретически (17), достигает 2–3 мм рт. ст. (1% от начальной концентрации O_2). Измеренная недавно с помощью э.п.р. (18) концентрация радикалов HO_2 при окислении формальдегида (0,5–3% в смеси) оказалась равной 10^{-9} мол/см³. Поэтому без большой ошибки можно принять концентрацию радикалов HO_2 в системе CH_4-O_2 при указанных выше условиях равной такому же значению, что составляет около 0,05% от начальной концентрации кислорода в смеси.

Если теперь сопоставить скорости реакций (1) и (3), приняв константу скорости реакции (1) равной $5 \cdot 10^{13}$ см³/моль·сек и не зависящей от температуры, то для смеси $2\text{CH}_4+\text{O}_2$ при атмосферном давлении и температуре 500° $W_1/W_3=0,59$. Несмотря на несколько приближенную оценку отношения скоростей реакций (1) и (3), можно утверждать, что реакция рекомбинации радикалов CH_3 и HO_2 , приводящая к образованию возбужденного формальдегида, вполне возможна при данных условиях.

Относительно реакции (2) можно сказать следующее. Как показано на искусственных смесях (19), образование возбужденного формальдегида можно с большей степенью определенности приписать элементарному процессу (2). Однако концентрация радикалов OH , как показано выше, на несколько порядков ниже концентрации радикала CH_3 . Метиловый спирт является побочным продуктом при окислении и самовоспламенении метана при атмосферном давлении, поэтому и концентрация метоксильных радикалов не может быть значительной. Таким образом, образование возбужденного формальдегида, дающего голубое свечение — голубые пламена — в богатых метано-кислородных смесях мы связываем с элементарным процессом (1). Воздействовать на появление голубого пламени поэтому можно искусственным повышением или понижением концентрации радикалов CH_3 или HO_2 в системе.

Предложенная схема объясняет результаты, полученные (1) при добавлении небольших концентраций формальдегида к богатой метано-кислородной смеси ($2\text{CH}_4+\text{O}_2$). Добавление формальдегида в концентрации меньшей стационарной в самом начале реакции сокращало период индукции появления голубого пламени. Добавление такого же количества формальдегида во время периода индукции, когда сумма образовавшегося и добавленного формальдегида превышает его стационарную концентрацию, приводило к немедленному появлению голубого пламени. Добавки формальдегида увеличивают концентрацию радикалов HO_2 вследствие реакции вырожденного разветвления и, таким образом, ускоряют появление голубого пламени.

Нами изучалось самовоспламенение метано-кислородных смесей в реакторах из различных материалов и покрытий в статических условиях. В смесях богатых метаном (82–60 об. % CH_4) самовоспламенению пред-

шествует появление голубого пламени. Как и следовало ожидать, температуры появления голубого пламени и самовоспламенения богатых метано-кислородных смесей зависят от материала и диаметра реактора и покрытия стенок. Температура появления голубого пламени находится в прямой зависимости от вероятности гибели радикалов HO_2 на различных поверхностях⁽¹³⁾. Уменьшение вероятности гибели радикалов HO_2 (реактор, покрытый B_2O_3 , кварц) приводит к значительному снижению температуры появления голубого пламени и самовоспламенения в богатых смесях.

Так например, при самовоспламенении метано-кислородных смесей с содержанием кислорода 24–42 об. % в реакторе из нержавеющей стали диаметром 50 мм, покрытом B_2O_3 , голубое свечение появляется на 130–20° ниже желтой вспышки.

В этом же реакторе, обработанном KCl , голубого свечения ниже температуры появления желтой вспышки обнаружить не удалось.

Поступило
22 X 1973

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ M. Vanpée, F. Gard, Fuel, v. 34, 433 (1955); M. Vanpée, C. R., v. 243, 804 (1956).
- ² L. R. Sochet, J. Egret, M. Luquin, Bull. Soc. chim. France, 1965, 2205; J. Chim. Phys., v. 63, 1555 (1966).
- ³ D. P. Lazar, J. A. Schneider, Rev. Roum. Chim., v. 13, 1285 (1963).
- ⁴ I. Josif, I. A. Schneider, Rev. Roum. Chim., v. 15, 1827 (1970).
- ⁵ V. N. Kondratiev, Acta Physicochimica, v. 4, 556 (1936).
- ⁶ J. E. C. Topps, D. T. A. Townend, Trans. Farad. Soc., v. 42, 345 (1946).
- ⁷ H. C. Bailey, R. G. W. Norrish, Proc. Roy. Soc., v. A212, 311 (1952).
- ⁸ G. Elbe, Fifth. Symp. on Combustion, N. Y., 1955, p. 79.
- ⁹ А. В. Гурвич, Г. А. Хачкурузов и др., Термодинамические свойства индивидуальных веществ, т. 2, Изд. АН СССР, 1962.
- ¹⁰ Н. Н. Семенов, О некоторых проблемах химической кинетики и реакционной способности, Изд. АН СССР, 1954.
- ¹¹ А. В. Кармилова, Н. С. Ениколопан и др., ЖФХ, т. 34, 1176 (1960).
- ¹² В. Я. Штерн, Механизм окисления углеводородов в газовой фазе, Изд. АН СССР, 1960.
- ¹³ В. Н. Кондрагев, Константы скорости газозависимых реакций, «Наука», 1960.
- ¹⁴ И. А. Варданян, Г. А. Сачян, А. Б. Налбандян, ДАН, т. 193, 123 (1970).
- ¹⁵ A. Egerton, G. J. Minkoff, K. C. Saloja, Proc. Roy. Soc. A, v. A235, 158 (1956).
- ¹⁶ Л. В. Кармилова, Н. С. Ениколопан, А. Б. Налбандян, ЖФХ, т. 34, 990 (1960).
- ¹⁷ A. T. Conze, F. Gaillard-Cusin, H. James, Bull. Soc. chim. France, 1968, 2367.
- ¹⁸ В. В. Воеводский, Физика и химия элементарных химических процессов, «Наука», 1969, стр. 53.
- ¹⁹ И. А. Варданян, Г. А. Сачян, А. Б. Налбандян, Арм. хим. журн., т. 25, 281 (1972).
- ²⁰ Л. М. Постников, В. Я. Шляпников, ДАН, т. 150, 340 (1963).
- ²¹ I. Josif, I. Schneider, C. Volanschi, Rev. Roum. Chim., v. 18, № 2, 195 (1973).