

УДК 541.124.7:539.196

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

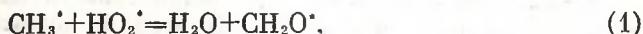
М. П. МУЛЯВА, Г. В. ЩЕМЕЛЕВ, В. У. ШЕВЧУК

**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. Ванье<sup>(1)</sup> 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<sup>(2, 3)</sup>. Экспериментально установлено<sup>(4-6)</sup>, 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<sup>(7)</sup>. Тепловой эффект первой реакции составляет 122,5 ккал/моль, второй — 98,0 ккал/моль<sup>(8)</sup>. Предполагается<sup>(9, 10)</sup>, 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  $500^\circ$  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<sup>(9, 11)</sup> 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  $k_3 = 6 \cdot 10^{10} \cdot e^{-2000/kT}$  см<sup>3</sup>/моль·сек. Тогда  $a_3 = k_3[\text{O}_2] = 10^{4.83}$  (температура  $500^\circ$ ,  $P=1$  атм., смесь  $\text{CH}_4 + \text{O}_2$ ). Константа

\* Когда была написана настоящая работа, появилось сообщение Шнайдера с сотрудниками<sup>(20)</sup> 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  $k = 10^{13,90} \cdot e^{-5780/RT}$  см<sup>3</sup>/моль·сек (12).  $a_4 = k_4 [CH_4] = 10^{7,28}$ .

Отношение  $a_3 : a_4 = 1 : 10^{2,35}$ . Поэтому время развития цепи через радикал CH<sub>3</sub> много больше времени развития цепи через радикал OH и в наибольшей концентрации будут находиться радикалы CH<sub>3</sub>([CH<sub>3</sub>] : [OH] ≈ ≈ 10<sup>2</sup>). Радикал HO<sub>2</sub> для уже развившегося процесса образуется по реакции разветвления при взаимодействии формальдегида с кислородом. Это малоактивный радикал, и если вероятность гибели его на стенах реактора достаточно мала (кварц, поверхности, покрытые B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, большой диаметр реакционного устройства (3)), то он может накапливаться в системе. Прямых измерений концентрации радикалов HO<sub>2</sub> в системе CH<sub>4</sub>—O<sub>2</sub> 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<sub>2</sub> (квадратичный обрыв цепей). В системе H<sub>2</sub>—O<sub>2</sub> вблизи третьего предела воспламенения концентрация радикалов HO<sub>2</sub>, вычисленная теоретически (17), достигает 2–3 мм рт. ст. (1% от начальной концентрации O<sub>2</sub>). Измененная недавно с помощью э.п.р. (18) концентрация радикалов HO<sub>2</sub> при окислении формальдегида (0,5–3% в смеси) оказалась равной 10<sup>-9</sup> мол/см<sup>3</sup>. Поэтому без большой ошибки можно принять концентрацию радикалов HO<sub>2</sub> в системе CH<sub>4</sub>—O<sub>2</sub> 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 · 10<sup>13</sup> см<sup>3</sup>/моль·сек и не зависящей от температуры, то для смеси 2CH<sub>4</sub>+O<sub>2</sub> при атмосферном давлении и температуре 500° W<sub>1</sub>/W<sub>3</sub>=0,59. Несмотря на несколько приближенную оценку отношения скоростей реакций (1) и (3), можно утверждать, что реакция рекомбинации радикалов CH<sub>3</sub> и HO<sub>2</sub>, 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<sub>3</sub>. 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<sub>3</sub> или HO<sub>2</sub> в системе.

Предложенная схема объясняет результаты, полученные (1) при добавлении небольших концентраций формальдегида к богатой метано-кислородной смеси (2CH<sub>4</sub>+O<sub>2</sub>). 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<sub>2</sub> 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<sub>4</sub>) 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  $\text{HO}_2$  на различных поверхностях<sup>(13)</sup>. Уменьшение вероятности гибели радикалов  $\text{HO}_2$  (реактор, покрытый  $\text{B}_2\text{O}_3$ , 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  $\text{B}_2\text{O}_3$ , голубое свечение появляется на 130—20° ниже желтой вспышки.

В этом же реакторе, обработанном  $\text{KCl}$ , голубого свечения ниже температуры появления желтой вспышки обнаружить не удалось.

Поступило  
22 X 1973

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

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