

УДК 541.124+622.612

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

А. П. ГЛАЗКОВА, А. Ф. НИКОЛЕНКО, В. В. СЕВРИКОВ

О РОЛИ ГЕТЕРОГЕННОГО КАТАЛИЗА В ИНГИБИРОВАНИИ ГОРЕНИЯ ПРОПАНО-ВОЗДУШНЫХ СМЕСЕЙ

(Представлено академиком В. П. Кондратьевым 24 II 1975)

В работе ⁽¹⁾ было высказано предположение о том, что роль галогенидов щелочных металлов в ингибировании метано-воздушных смесей заключается в том, что на их поверхности происходит положительная каталитическая реакция превращения активных промежуточных продуктов в конечные. Было предположено также, что ароматические соли щелочных металлов должны обладать большей ингибирующей активностью, так как они сочетают в своей молекуле катализатор превращения активных промежуточных продуктов (ион металла или окисел, образующийся при распаде органической соли) и ингибитор (органическая часть молекулы), связывающий их в менее активные, не способные продолжать цепь окисления. Проверка этих предположений ⁽²⁾ по методу введения добавки в турбулентный поток показала их справедливость.

При развитии цепного воспламенения углеводородов в качестве активных промежуточных продуктов образуются углерод- и водородсодержащие радикалы, перекиси и т. п. Так, для метана ответственным за цепное развитие процесса является формальдегид ⁽³⁾, однако одним из активных распространителей цепи может быть гидроксил ⁽⁴⁾. При окислении пропана в качестве активных промежуточных продуктов образуются перекиси ⁽⁵⁾, которые исчезают при покрытии стенок сосуда галогенидами щелочных металлов. Однако добавление Cl_2 или HCl к смеси $\text{C}_3\text{H}_8 + \text{O}_2$ приводило к резкому увеличению выхода перекисей и ускорению реакции ⁽⁶⁾. Если действительно на поверхности пламягасителя имеет место положительная каталитическая реакция, тогда наиболее эффективные ингибиторы воспламенения надо искать в ряду положительных катализаторов медленных реакций окисления углерода и водорода и их соединений. Так, например, при окислении CO в области температур $150\text{--}450^\circ\text{C}$ наиболее эффективны как катализаторы окислы меди, железа и цинка ⁽⁷⁾, а для водорода — окислы кобальта, меди, марганца и никеля ⁽⁸⁾.

Проверка этого предположения была осуществлена нами на примере пропано-воздушной смеси. В литературе мало данных по ингибированию горения пропано-воздушных смесей твердыми добавками, в имеющихся работах в качестве критерия оценки ингибирующего влияния добавок принималось снижение скорости распространения пламени при введении в него порошков ⁽⁹⁾ или аэрозолей солей щелочных металлов ⁽¹⁰⁾. Ранее было показано, что при горении в.в. например, большей эффективностью в качестве катализаторов обладают не окислы металлов, а их соли, особенно органические ⁽¹¹⁾, что обусловлено тем, что при распаде соли катализирующий агент освобождается в более активном мелкодисперсном состоянии. Поэтому в настоящей работе в качестве добавок выбраны органические и неорганические соли щелочных и щелочно-земельных металлов, известных как наиболее эффективные пламягасители, а также меди, железа, цинка и др. Добавки имели размер частиц < 100 мк. Опыты проводились в стальной бомбе объемом 5,9 л, которая перед впуском смеси вакуумировалась. Равномерное распыление ингибитора в объеме бомбы осуществля-

лось с помощью взрыва небольшой навески тэна (10 мг на 1 г ингибитора), который был расположен в центре порошка ингибитора, помещенного в полиэтиленовую оболочку толщиной 100 мк. Такая навеска тэна обеспечивает равномерное распыление порошка в объеме, а начальная скорость распыления достигает 120 м/сек. Расстояние между точкой поджига смеси от искры и оболочкой с ингибитором (назовем его условно подавителем) составляло 90 мм. Максимальное давление, развивающееся при сгорании пропано-воздушной смеси (6% C_3H_8), составляло 2,07 кг/см², время взрыва 250—300 мсек. Синхронизатор позволял включать подавитель через 0—200 мсек. после поджига смеси. Давление, создаваемое взрывом одного

Таблица 1

Предельные навески ингибиторов $m_{пр}$ для пропано-воздушной смеси (6 об.% пропана)

№ п.п.	Добавка	Химическая формула	$m_{пр}$, г/л	Примечания
1	Хлорид натрия	NaCl	0,51	При $m < m_{пр}$ порошки сгорают
2	Сульфат натрия	Na ₂ SO ₄	0,51	
3	Стеарат натрия	NaC ₁₈ H ₃₅ O ₂	0,51	
4	Стеарат калия	KC ₁₈ H ₃₅ O ₂	0,51	
5	Поливинилхлорид	C ₂ H ₃ Cl	0,51	
6	Хлорид меди	CuCl	0,51	При $m < m_{пр}$ сгорает с неприятным запахом
7	Хлорид аммония	NH ₄ Cl	0,51	
8	Стеарат цинка	ZnC ₁₈ H ₃₅ O ₂	0,60	
9	Бензоат железа	FeC ₂₁ H ₁₅ O ₆	0,68	
10	Оксалат железа	FeC ₂ O ₄ ·2H ₂ O	0,68	
11	Железо-калий-щавелевокислое	FeK ₃ (C ₂ O ₄) ₂ ·3H ₂ O	0,77	Комкуется, распыляется плохо
12	Хлорид магния	MgCl ₂	0,77	
13	Фторид магния	MgF ₂	0,85	Распыление плохое Удушливый запах после опыта
14	Хлорид алюминия	AlCl ₃ ·6H ₂ O	0,85	
15	o-Фенилендиамин	H ₂ N-C ₆ H ₄ -NH ₂	0,85	
16	Индол	C ₈ H ₇ N	0,85	Прилипает к стенкам
17	Полистирол	C ₇ H ₈	0,85	
18	Стеарат кальция	CaC ₁₈ H ₃₅ O ₂	0,93	Скомковывается
19	Алюминий виннокислый	AlH ₃ (C ₄ H ₄ O ₆) ₃	0,93	
20	Бензоат алюминия	AlC ₂₁ H ₁₅ O ₆	0,93	Плохое распыление
21	Фталоцианин меди		1,02	
22	Дипафтилметандисульфат натрия	C ₂₁ H ₁₄ Na ₂ (SO ₃) ₂	1,10	При $m < m_{пр}$ сгорает
23	Стеарат алюминия	AlC ₁₈ H ₃₅ O ₂	1,19	Распыление плохое При сгорании неприятный запах
24	Салицилат натрия	NaC ₇ H ₅ O ₃	1,36	
25	Бикарбонат натрия	NaHCO ₃	1,78	При $m < m_{пр}$ сгорает с неприятным запахом
26	Бензоат натрия	NaC ₇ H ₅ O ₂	1,86	

подавителя, не превышало 0,1—0,2 кг/см², оно записывалось с помощью датчиков ДД-10, двухканального индикатора ИД-2И и шлейфового осциллографа К-12-22. Воспламенение считалось полностью подавленным, если давление в бомбе не превышало 0,5 кг/см², а навеска ингибитора, при которой это давление достигалось, принималась за предельную. Подавитель включался через 50 мсек. после поджига смеси.

Полученные результаты представлены в табл. 1, в которой ингибиторы расположены в порядке уменьшения их эффективности. Из данных таблицы следует, что наиболее эффективным ингибитором оказался хлорид натрия. Равную с ним эффективность показали сульфат и стеарат натрия,

стеарат калия, хлорид меди, поливинилхлорид и хлорид аммония*. Бикарбонат и бензоат натрия оказались наименее эффективными. Наиболее и наименее эффективные добавки различаются по величине предельной навески в 3,6 раза. Прежде всего следует отметить, что нет количественной корреляции между данными, полученными для метано- и пропано-воздушных смесей. Так, $m_{\text{пр}}$ NaCl составляла 1 г/л для метана (²), а для пропана — вдвое меньше. В то же время, согласно работе (⁹) количество Na_2CO_3 , необходимое для ингибирования пропано-воздушной смеси, было в 2,5 раза больше, чем для метано-воздушной. Эти различия могут быть обусловлены, с одной стороны, тем, что в наших опытах применялась не стехиометрическая смесь, а с избытком горючего, а также различиями в методе подачи ингибитора. При взрывном методе достигается большая равномерность распределения его в объеме, однако этот метод имеет и свои недостатки. Не исключено, что в этом случае может иметь место частичное разложение добавки в ударной волне (особенно это может относиться к добавкам органической природы) с выделением ингибирующего агента раньше, чем частично достигнут зоны пламени с наибольшей концентрацией активных продуктов. Такая картина имела место для органических добавок в опытах Бирчалла даже не при взрывном способе подачи ингибитора (¹³); в этой работе был установлен оптимальный размер частиц, ниже которого добавка была по вышеуказанной причине менее эффективной. Преждевременным разложением добавок можно объяснить и тот факт, что ароматические соли натрия (добавки №№ 22, 24 и 26, табл. 1) были менее эффективны, чем хлорид и стеарат. В соответствии с данными (²) эффективными ингибиторами оказались поливинилхлорид, о-фенилендиамин и индол.

Если рассмотреть эффективность различных металлов, связанных с органическим остатком одной и той же кислоты, например стеариновой, то ряд эффективности в порядке убывания будет следующим: $\text{Na}, \text{K} > \text{Zn} > \text{Ca} > \text{Al}$; если его сопоставить с рядом эффективности катализаторов окисления CO (⁷) и добавить, что соединения меди и железа также оказались в числе наиболее эффективных ингибиторов, то это может служить подтверждением высказанной гипотезы, во-первых, и свидетельствовать о том, что определяющим при гашении пропано-воздушных смесей является устранение углеродсодержащих активных центров, во-вторых.

В пользу положительной каталитической роли добавок при ингибировании могут свидетельствовать также данные, полученные Ласком и Вагнером (¹⁴), согласно которым пентакарбонил железа сильно ингибировал гексано-воздушные пламена. Наконец, интересные результаты были получены в работе (¹⁵): при быстром впуске пропана в стальной сосуд (нагретый до 300—600° С, $p \sim 15$ ат) исчезали холодные пламена. Это могло происходить, по нашему мнению, за счет того, что на поверхности сосуда активные промежуточные продукты (перекиси, например, ответственные за образование холодных пламен) превращались в конечные — CO_2 и H_2O . Действительно, анализ продуктов реакции показал, что, хотя за время пребывания в сосуде реагировало всего 3% исходной смеси, в продуктах содержалось до 70% CO_2 .

В заключение следует отметить, что когда мы говорим о положительной каталитической роли изученных добавок, то подразумеваем тот факт, что на их поверхности идет превращение промежуточных активных продуктов в конечные, соответствующее термодинамическому равновесию. С точки зрения прерывания цепного процесса воспламенения эти добавки выполняют роль ингибиторов.

Полученные данные дают основания предполагать, что исходная гипотеза может оказаться плодотворной при подборе наиболее эффективных

* Равная эффективность NaCl и NH_4Cl установлена также в работе (¹²), однако при введении добавок в турбулентный поток NH_4Cl был значительно менее эффективен, чем NaCl (²).

ингибиторов не только для углеводородо-, но и для водородовоздушных пламен. Такие опыты планируются.

Институт химической физики
Академии наук СССР
Москва

Поступило
18 II 1975

Машиностроительный институт
Ворошиловград

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ А. П. Глазкова, Кинетика и катализ, № 1, 16 (1971). ² А. П. Глазкова, В. П. Карпов, Физика горения и взрыва, № 4, 559 (1971). ³ Н. Н. Семенов, О некоторых проблемах химической кинетики и реакционной способности, М., Изд. АН СССР, 1954, 1958. ⁴ В. Н. Кондратьев, ЖФХ, т. 20, 345 (1946). ⁵ R. N. Pease, W. P. Munro, J. Am. Chem. Soc., v. 56, 2034 (1934). ⁶ З. К. Майзус, Н. М. Эмануэль, ДАН, т. 83, 717 (1952). ⁷ Stone, Summer Scholl on Catalysis, Bristol, 1953. ⁸ В. В. Поповский, Г. К. Боресков, Проблемы кинетики и катализа. Физика и физико-химия катализа, Под ред. С. З. Рогинского и О. В. Крылова, М., Изд. АН СССР, 1960, стр. 67. ⁹ W. A. Rosser, jr., S. H. Inami, H. Wise, Comb. and Flame, v. 7, 105 (1963). ¹⁰ Л. А. Гоголь, К. М. Кононенко и др., Ингибирование цепных газовых реакций. Сб. статей, Алма-Ата, 1971, стр. 205. ¹¹ А. П. Глазкова, В. К. Боболев, ДАН, т. 197, № 4, 883 (1971). ¹² M. Dewitte, J. Vrebosh, A. van Tiggelen, Comb. and Flame, v. 8, № 4, 257 (1964). ¹³ J. D. Birchall, Comb. and Flame, v. 14, № 1, 85 (1970). ¹⁴ G. Lask, H. G. Wagner, VIII Symposium (Intern.) on Combustion, Abstracts, 1961, p. 55. ¹⁵ А. М. Лисичкин, М. М. Муминов и др., Тез. IV Всесоюзн. симпозиума по горению и взрыву, Изд. АН СССР, Черногловка, 1974, стр. 58.