

ОБЩАЯ И ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 547.213+546.11+546.21

О РАСХОДОВАНИИ C_3H_8 ВБЛИЗИ ВТОРОГО ПРЕДЕЛА
ВОСПЛАМЕНЕНИЯ СМЕСЕЙ $H_2-O_2-C_3H_8$

Дж. М. АДИЛХАНИЯН, М. С. ХАЧАТРЯН и В. В. АЗАТЯН

Институт химической физики АН СССР (Москва)

Поступило 4 V 1972

В струевых условиях изучалось расходование пропана в смеси H_2 с O_2 вблизи второго предела воспламенения. Показано, что за время, равное периоду индукции воспламенения чистой смеси, расход пропана не превышает 5%. Это значит, что искажения, связанные с расходованием ингибитора в методе пределов воспламенения, не существенны.

Библ. ссылок 8.

По методу пределов воспламенения считается, что изучаемое соединение, используемое в качестве ингибитора воспламенения водородо-кислородной смеси, практически не вступает в химические реакции вне полуострова воспламенения за время, близкое к периоду индукции. Заметное расходование ингибитора вне полуострова воспламенения привело бы к искажению результатов [1,2]. На химическую устойчивость добавок вне полуострова воспламенения указывает, в частности, согласие значений констант скорости, определенных методом пределов, с их величинами, полученными другими методами [1,3]. Однако прямых экспериментальных данных по изучению химической устойчивости ингибитора вблизи пределов воспламенения H_2 в литературе нет*.

В настоящей работе изучалось расходование пропана, добавленного в количестве 0,15% к смеси $2H_2+O_2$, в непосредственной близости второго предела воспламенения.

Вакуумная установка и цилиндрический реакционный сосуд диаметром 3 см позволяли проводить реакцию как в статических условиях, так и в струе. Реакционный сосуд предварительно промывали плавиковой кислотой с целью уменьшения эффективности гетерогенной рекомбинации.

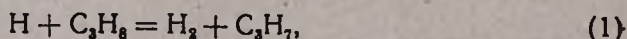
* В работе [4] достаточно обстоятельно изучалось превращение пропана в зоне медленной реакции, однако при давлениях, намного превышающих давление второго предела.

В отдельной серии опытов определялись период индукции и предел воспламенения изучаемой смеси ($\tau=3$ сек и $P_{11}=22$ тор при 470°). Затем в этом же сосуде при той же температуре изучалось расходование пропана в исследуемой смеси при давлениях 23 и 25 тор в условиях струи. В этих опытах из трех различных газометров в струю подавались H_2 , содержащий 4,5% C_3H_8 , чистый H_2 и O_2 . Перед поступлением в вакуумную установку и реакционный сосуд газы последовательно проходили через ловушки, погруженные в охлаждающую смесь из сухого льда с ацетоном и в жидкий азот. Расход газов регулировался вентилями и контролировался реометрами. Состав реагирующей смеси соответствовал стехиометрической смеси H_2 и O_2 , содержащей 0,15% C_3H_8 . Время прохождения смеси в реакционном сосуде 3 сек. После выхода из реакционного сосуда газ проходил через ловушку, снабженную входным и выходным кранами. В этой ловушке отбиралась проба на анализ.

Использовались «особо чистый» пропан (99,9%) и электролитические H_2 и O_2 . В хроматографическом анализе в качестве адсорбента использовались силикагель КСК-2 (длина колонки 2 м, температура 70°), в качестве газа-носителя—аргон. Объем анализируемой пробы составлял $0,26$ см³. Чувствительность пламенно-ионизационного детектора по углеводородам была выше $1,5 \cdot 10^{-10}$ моль/см³.

Проводились также глухие опыты, в которых смесь проходила через реакционный сосуд при комнатной температуре. Сопоставление количества пропана, замороженного в этих опытах и в опытах при 470° , показало, что при давлениях 23 и 25 тор за время реакции расходуется не более 5% C_3H_8 . В продуктах обнаружены следы CH_4 , C_2H_4 , C_3H_6 , не поддающиеся количественному определению.

Полученные данные показывают, что вне полуострова воспламенения, вблизи второго предела и за время, равное периоду индукции, расход пропана незначителен. Этот результат подтверждается тем, что величины константы скорости реакции



определенные методами ЭПР [6] и пределов воспламенения [3,5], находятся в хорошем согласии между собой.

К выводу о малом расходе пропана приводит также следующий расчет. Вследствие относительно больших концентраций водорода вблизи предела, и значит относительно большой скорости реакции (1), пропан, в основном, расходуется в реакции с атомами водорода. Стационарную концентрацию последних можно рассчитать по известному выражению [7]:

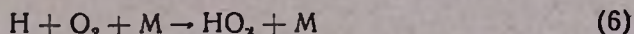
$$(H) = \frac{K_0 (H_2) (O_2)}{| \varphi |}, \quad (I)$$

здесь K_0 — константа скорости реакции



$$\varphi = 2K_2(O_2) - K_6(O_2)(M) - K_1(C_3H_8),$$

где K_2 и K_6 — константы скорости реакций



Подставив известные [8] величины K_0 , K_2 , K_1 и K_6 в (1), получаем для давлений, на 3% превышающих P_{II} :

$$(H)_{\text{стац}} = 3 \cdot 10^{+10} \text{ ат./см}^3.$$

Поскольку концентрация атомов H стационарна (вне полуострова), то

$$\frac{(C_3H_8)_0}{(C_3H_8)} = e^{+K_1(H)t} \quad (II)$$

Подставив значения t , K_1 и (H) в (II), получаем $(C_3H_8)_0/(C_3H_8) = 1,03$, что хорошо согласуется с экспериментом.

Авторы выражают благодарность Б. Г. Дзантиеву за обсуждение работы.

$H_2 + O_2 + C_3H_8$ ԽԱՌՆՈՒՐԴՆԵՐԻ ԲՈՅԱՎԱՌՄԱՆ ԵՐԿՐՈՐԴ ՍԱՀՄԱՆԻՆ ՄՈՏ ՊՐՈՊԱՆԻ ՄԱԽՍՎԵԼՈՒ ՄԱՍԻՆ

Ջ. Մ. ԱԴԻԿԽԱՆԻԱՆ, Մ. Ս. ԽԱՉԱՏՐԻԱՆ և Վ. Վ. ԱԶԱՏԻԱՆ

Շիթային պայմաններում ուսումնասիրված է պրոպանի ծախսը շրածնի և թթվածնի խառնուրդում, բռնկման սահմանին մոտ պայմաններում: Ցույց է տրված, որ $2H_2 + O_2 + 0,15\% C_3H_8$ խառնուրդի բռնկման ինդուկցիոն պերիոդին մոտ ժամանակամիջոցում պրոպանի ծախսը 5%-ից ավելի չէ: Այդ նշանակում է, որ բռնկման սահմանների մեթոդում ինհիբիտորի ծախսի հետ կապված աղճատումներն էական չեն:

ON PROPANE CONSUMPTION IN $H_2 + O_2 + C_3H_8$ MIXTURES NEAR THE SECOND IGNITION LIMIT*

J. M. ADILKHANDIAN, M. S. KHACHATRIAN and V. V. AZATIAN

Propane consumption in $2H_2 + O_2 + 0,15\% C_3H_8$ mixtures has been studied near the second ignition limit. It is shown that propane consumption during the induction period of ignition is less than 5%.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. В. В. Азатян, Сб. «Ингибирование цепных газовых реакций», Изд. Каз. ГУ, Алма-Ата, 1971, стр. 22.
2. А. В. Парийская, В. И. Веденеев, Сб. «Ингибирование цепных газовых реакций», Изд. Каз. ГУ, Алма-Ата, 1971, стр. 55.
3. R. R. Baldwin, A. Melwin, J. Chem. Soc., 1964, 1785.
4. R. R. Baker, R. R. Baldwin, R. W. Walker, Trans. Faraday Soc., 66, 2812 (1970).
5. Н. А. Парсамян, А. Б. Налбандян, Изв. АН СССР, ОХН, 1968, 750.
6. В. В. Азатян С. Б. Филиппов, М. С. Хачатрян, Кин. и кат., 13, 5 (1971).
7. Н. Н. Семенов, О некоторых проблемах химической кинетики и реакционной способности, Изд. АН СССР, М., 1958.
8. В. Н. Кондратьев, Константы скорости газофазных реакций, М., 1970.