

ОБЩАЯ И ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 541.124+541.127+542.978+546.11

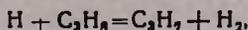
К МЕХАНИЗМУ ИНГИБИРОВАННОГО ПРОПАНОМ ГОРЕНИЯ
 ВОДОРОДА

В. В. АЗАТЯН, М. С. ХАЧАТРЯН и Н. И. ПАРСАМЯН

Институт химической физики АН СССР (Москва)

Поступило 4 V 1972

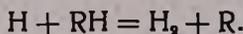
Изучено влияние малых добавок (0,033—0,19%) пропана на второй предел воспламенения водорода в интервале 420—490°. Константа скорости реакции



определенная из этих данных, находится в удовлетворительном согласии с данными, полученными методом ЭПР, а также путем изучения влияния пропана на воспламенение смесей CO с O₂ и H₂ с O₂ на первом пределе. Это указывает на фактически одинаковый механизм ингибирования воспламенения как вблизи второго (420—490°), так и вблизи первого (570—670°) пределов.

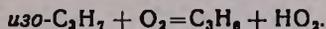
Рис. 3, табл. 1, библиографические ссылки 14.

Как известно, первичным актом ингибирования углеводородами горения стехиометрических и более богатых водородом смесей H₂ и O₂ является реакция

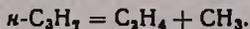


Очевидно, что эффективность ингибирования зависит, в частности, от того, какая доля образующихся в этой стадии радикалов приводит в конечном итоге к обрыву цепей.

Согласно работам [1,2], вторичный пропильный радикал, образующийся при ингибировании пропаном, вступает в реакцию



Что же касается первичного пропильного радикала, то при давлении, намного ниже атмосферного, большая их часть распадается:



В последнем случае эффект ингибирования в значительной мере зависит от реакций метильных радикалов. Отметим, что реакции последних определяют также эффект ингибирования горения водорода метаном [3—5].

Сопоставление данных, полученных методом ЭПР [6] и методом пределов воспламенения [5,7] показывает, что в интервале 570—670° на нижнем пределе воспламенения смеси H₂ и O₂ в присутствии C₃H₈ с каждой прореагировавшей молекулой пропана рас-

ходуетея приблизительно один активный центр цепей—атом водорода. В частности, величины константы скорости реакции



определенные этими принципиально различными методами, находятся в согласии между собой [6,8].

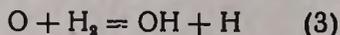
Поскольку конкуренция элементарных реакций, определяющая эффективность ингибирования, в свою очередь, зависит от концентрации компонентов и в большей мере от температуры, то представляет интерес выяснить, в какой степени механизм ингибирования воспламенения остается неизменным при температурах более низких, чем температура в опытах работ [6,7]. Об этом можно судить, сопоставляя величину K_5 , полученную в температурной области, лежащей между температурами опытов работ [5—7].

С этой целью в настоящей работе изучалось влияние пропана на второй предел воспламенения водорода в интервале 420—490°. Измерение второго предела обеспечивало значительное изменение концентраций реагентов с изменением температуры при постоянном составе смеси. Кроме того, имелась хорошая воспроизводимость результатов благодаря слабой зависимости второго предела от состояния поверхности сосуда в отличие от первого предела в кинетической области.

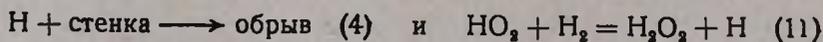
Использовался цилиндрический кварцевый сосуд, поверхность которого обрабатывалась плавиковой кислотой с целью уменьшения эффективности гетерогенной рекомбинации. Методика проведения опытов описана ранее [8,9].

Ранее [8,10] было указано на возможность искажения результатов измерения, если ингибитор в заметной мере расходуется вне полуострова ингибированного воспламенения. В работе [11], однако, было показано, что выше второго предела и за время, близкое к периоду индукции воспламенения, пропан практически не расходуется. Это значит, что указанные искажения не имеют места.

Пренебрегая в первом приближении реакциями атомов H с радикалами HO_2 , механизм процесса на пределе воспламенения можем представить следующими основными реакциями:



Измерения проводились при температурах, заметно отличающихся как от температуры мыса полуострова воспламенения, так и от температуры перехода второго предела в третий. Поэтому в механизме процесса можно пренебречь реакциями



Как показывают проведенные в настоящей работе опыты с добавками CO к смеси H_2 , O_2 и C_3H_8 (см. ниже), с хорошей точностью можно пренебречь также реакцией радикалов OH с пропаном.

Приведенный механизм, таким образом, предполагает, что как и в интервале 570—670°, вблизи первого предела [5] в рассматриваемых условиях второго предела воспламенения стехиометрический коэффициент реакции атомов Н с пропаном равен единице (о реакциях радикалов HO_2 см. ниже).

На основании этой приближенной схемы из критического условия самовоспламенения получается следующее выражение для предела

$$\frac{1}{P} = \frac{K_6 \cdot 10^{10}}{2K_2 \cdot T} + \frac{K_5}{2K_2} \cdot \frac{f_{\text{RH}}}{f_{\text{O}_2} P}, \quad (1)$$

где K_i — константы скорости соответствующих стадий; P — давление смеси, мм рт. ст. на втором пределе; f_{RH} и f_{O_2} — мольные доли пропана и кислорода; T — температура.

Согласно этому уравнению, величина $1/P$ должна зависеть от $f_{\text{RH}}/Pf_{\text{O}_2}$ линейно. Величина $10^{10}K_6/2K_2T$, являющаяся свободным членом в этой зависимости, равна обратной величине второго предела воспламенения смеси H_2 и O_2 без добавок ингибитора [12]. В более общем виде ингибирование рассмотрено в [13].

Результаты измерений и их обсуждение

Содержание пропана в стехиометрической смеси H_2 и O_2 варьировалось от 0,033 до 0,19%.

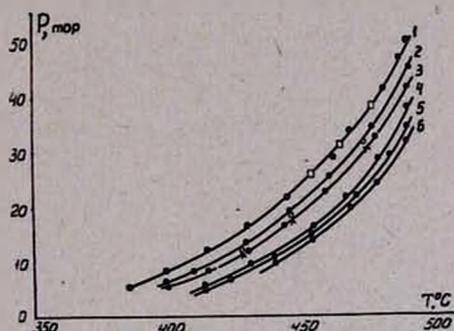


Рис. 1. Зависимость вторых пределов воспламенения смесей $2\text{H}_2 + \text{O}_2 + n\text{-C}_3\text{H}_8$ от температуры. Значения n , %: 1 — 0,0; 2 — 0,033; 3 — 0,0663; 4 — 0,127; 5 — 0,16; 6 — 0,19. \times — $2\text{H}_2 + \text{O}_2 + 20\%$ $\text{CO} + 0,0663\%$ C_3H_8 ; \circ — $2\text{H}_2 + \text{O}_2 + 20\%$ $\text{N}_2 + 0,0663\%$ C_3H_8 ; \square — результаты опытов по изучению воспроизводимости смеси $2\text{H}_2 + \text{O}_2$.

Зависимость предела воспламенения стехиометрической смеси от температуры при различных добавках пропана приведена на рис. 1. Результаты измерений воспроизводились с точностью до 2%.

Как видно из рис. 2, зависимость $1/P$ от $f_{\text{RH}}/Pf_{\text{O}_2}$ в области малых добавок в согласии с уравнением (1) носит линейный характер.

Из угловых коэффициентов этих прямых и величины $K_2 = 2,6 \cdot 10^{-10} \exp\left(\frac{16600}{RT}\right)$ см³/молек·сек известной из литературы [14], были определены значения K_5 для различных температур, представленные в таблице. В этой же таблице для сопоставления приведены отрезки (b), отсекаемые на оси ординат (рис. 2), и величины $1/P^0$, рассчитанные из непосредственно измеренных пределов воспламенения смеси $2H_2 + O_2$.

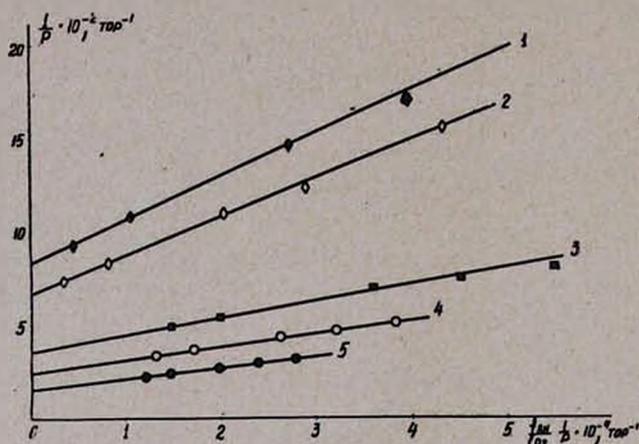


Рис. 2. Зависимость $1/P$ от $f_{RH}/f_{O_2} P$. 1, 2 — Абсциссы прямых уменьшены в 2 раза, прямые 3, 4, 5 смещены по оси абсцисс на +1. 1 — 693; 2 — 703; 3 — 723; 4 — 743; 5 — 763°К.

Как видно из таблицы, значения $1/P^0$ и b согласуются между собой с точностью до 10%.

Таблица

$T, ^\circ C$	$K_5 \cdot 10^{13},$ см ³ ·молек ⁻¹ ·сек ⁻¹	$b \cdot 10^3,$ 1/тор	$10^3 \cdot 1/P^0,$ 1/тор
490	5,3	1,7	2,0
450	4,1	3,7	4,1
420	3,2	8,2	7,6

Из рис. 3 видно, что значения K_5 , определенные в настоящей работе, находятся в удовлетворительном согласии с величиной K_5 , определенной методом ЭПР [6], а также с K_5 , полученной из данных по изучению влияния пропана на нижний предел воспламенения смесей CO с O_2 [5] и H_2 с O_2 [7]. Наличие небольшого изгиба в координатах $\lg K - 1/T$, как показано в работе [6], объясняется различием в энергиях активации реакций отрыва атомов H от метильной и метиленовой групп пропана. С точностью, с которой K_5 полученная в настоящей работе, согласуется

с K_5 , приведенной в работах [5—7], можно утверждать, что в интервале 420—670° механизм ингибирования заметных изменений не претерпевает, и что практически все пропильные радикалы приводят в итоге к обрыву цепей (13,15).

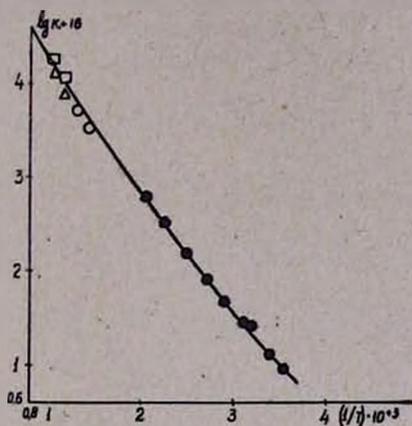
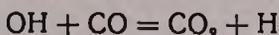
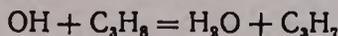


Рис. 3. Зависимость $\lg k_5$ от $1/T$. ● — [6].
□ — [4], △ — [7], ○ — настоящая работа.

В специальной серии опытов измерялись пределы воспламенения смесей $2\text{H}_2 + \text{O}_2$, содержащих 0,066% пропана, к которым добавлялось по 20% CO или N_2 . В исследованном диапазоне температур (428—474°) пределы воспламенения этих двух смесей с точностью до 4% совпадают. На основании этих данных и с учетом относительно большой величины [14] константы скорости реакции



приходим к выводу, что реакция



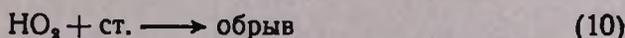
не играет сколько-нибудь заметной роли.

Практическое постоянство предела при замене N_2 на CO указывает также на малую роль реакции $\text{HO}_2 + \text{CO} = \text{CO}_2 + \text{OH}$.

В работе [15] было показано, что на пределе воспламенения суммарная скорость реакций



сравнима со скоростью гетерогенной рекомбинации радикалов HO_2



Было указано, что в той мере, в какой суммарная скорость реакций (7)—(9) близка по величине к скорости (10), величина предела

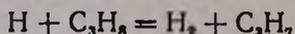
зависит от конкуренции реакций (7) и (9) с (8). В соответствии с этим в полученное в работе [14] общее выражение предела воспламенения входят константы скорости всех этих реакций. Результаты настоящей работы показывают, что как и в случае первого предела, рассмотренного в [14], суммарное влияние реакций (7) — (9) на второй предел не существенно. Это может быть обусловлено, в частности, тем, что суммарная скорость реакций (7) и (9) близка к скорости реакции (8) или лишь немного превышает ее (рис. 3).

Авторы выражают благодарность А. Б. Налбандяну за обсуждение работы.

ՋՐԱՄԵԻ ՊՐՈՊԱՆՈՎ ԱՐԳԵԼԱԿՎՈՂ ԱՅՐՄԱՆ ՄԵԽԱՆԻԶՄԻ ՄԱՍԻՆ

Վ. Վ. ԱԶԱՏՅԱՆ, Մ. Ս. ԽԱՉԱՏՐՅԱՆ և Ն. Ի. ՊԱՐՍԱՄՅԱՆ

Ուսումնասիրված է փոքր քանակներով (0,033—0,19%) պրոպանի հավել-
ցումների ազդեցությունը շրածնի և թթվածնի խառնուրդի բռնկման երկրորդ
սահմանի վրա 420—490°-ում: Ստացված տվյալներից հաշված

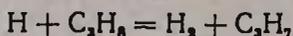


ռեակցիայի արագության հաստատունի մեծությունը բավարար ճշտությամբ
համընկնում է էՊՌ մեթոդով, ինչպես նաև արգելակված բռնկման առաջին
սահմանից որոշած նույն ռեակցիայի հաստատունի հետ: Այդ ցույց է տալիս,
որ ինչպես երկրորդ, այնպես էլ առաջին սահմանում (420—670°) արգելակ-
ման մեխանիզմը հիմնականում նույնն է:

ON THE MECHANISM OF HYDROGEN COMBUSTION INHIBITED BY PROPANE

V. V. AZATYAN, M. S. KHACHATRYAN and N. I. PARSAMYAN

The influence of small amounts of propane (0,033—0,19%) on the
second explosion limit of hydrogen is studied at 420—490°C. The rate
constant of the reaction



determined by this method agrees satisfactorily with that obtained by
E. S. R. method as well by the study of first explosion limites of
 $2\text{CO} + \text{O}_2$ and $2\text{H}_2 + \text{O}_2$ reactions in the presence of C_3H_8 .

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. R. R. Baker, R. R. Baldwin, R. W. Walker, Trans. Faraday Soc., 66, 3016 (1970)
2. R. R. Baker, R. R. Baldwin, R. W. Walker, Trans. Faraday. Soc., 66, 2812 (1970).
3. R. R. Baldwin, Trans. Faraday Soc., 58, 802 (1960).

4. *Н. И. Горбань, А. Б. Налбандян*, ДАН Арм. ССР, 33, 49 (1961).
5. *В. В. Азатян, А. Б. Налбандян*, ЖВХО им. Д. И. Менделеева, 11, 162 (1966).
6. *В. В. Азатян, С. Б. Филиппов, М. С. Хачатрян*, Кин. и кат. 13, 5 (1971).
7. *Н. И. Парсамян, А. Б. Налбандян*, Изв. АН СССР, ОХН, 1968, 750.
8. *В. В. Азатян*, Сб. «Ингибирование цепных газовых реакций», Тр. всесоюзн. совещ., Алма-Ата, 1971, стр. 22.
9. *М. С. Хачатрян, В. В. Азатян, Н. И. Парсамян*, Арм. хим., ж., 25, 367 (1972).
10. *В. В. Азатян*, ДАН СССР, 196, 825 (1971).
11. *Дж. М. Адилханян, М. С. Хачатрян, В. В. Азатян*, Арм. хим. ж., 26, 265 (1973).
12. *Н. Н. Семенов*, О некоторых проблемах химической кинетики и реакционной способности, Изд. АН СССР, М., 1958.
13. *В. В. Азатян, М. А. Наморадзе*, Физика горения и взрыва, 7, 90 (1973).
14. *В. Н. Кондратьев*, Константы скорости газофазных реакций, Изд. Наука, М., 1971.
15. *В. В. Азатян, А. И. Порожкова*, ДАН СССР, 203, 1100 (1972).