

КИНЕТИКА МЕДЛЕННОЙ РЕАКЦИИ ОКИСЛЕНИЯ ОКСИ  
УГЛЕРОДА В ПРИСУТСТВИИ ВОДОРОДА

## III. ВТОРОЙ ПРЕДЕЛ САМОВОСПЛАМЕНЕНИЯ

А. М. АРУСТАМЯН, И. К. ШАХНАЗАРЯН, А. Г. ПИЛИПОСЯН  
и А. Б. НАЛБАНДЯН

Институт химической физики АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 2 II 1977

Экспериментально изучен второй предел самовоспламенения для смеси  $2\text{CO} + \text{O}_2 + X\% \text{H}_2$  (где  $X=1, 3$  и  $5, 7$ ). На основе рассмотренного механизма с помощью ЭВМ рассчитан второй предел самовоспламенения для этих смесей. Получено хорошее совпадение опытных и расчетных значений.

Рис. 4, библиографических ссылок 3.

В работе [1] было получено хорошее соответствие между установленными на опыте кинетическими закономерностями расходования исходных и накопления промежуточных и конечных продуктов реакции окисления  $2\text{CO} + \text{O}_2 + X\% \text{H}_2$  и расчетными данными, полученными с помощью ЭВМ.

Представлялось важным установить в какой мере принятая для расчетов схема окисления окиси углерода в состоянии описать второй предел самовоспламенения в зависимости от содержания  $\text{H}_2$  в реагирующей смеси  $2\text{CO} + \text{O}_2$ , давления и температуры.

## Методика и результаты эксперимента

Верхний предел самовоспламенения определялся в случае смеси  $2\text{CO} + \text{O}_2 + 5,7\% \text{H}_2$  методом прямого впуска реагирующей смеси в нагретый эвакуированный реакционный сосуд ( $l=20 \text{ см}$ ,  $d=1,6 \text{ см}$ ), обработанный борной кислотой. Воспламенение регистрировалось визуально через кварцевое окошечко, установленное в печи.

Участок верхнего предела, измеренный методом прямого впуска в интервале  $420-472^\circ$ , изображен крестиками на кр. 1 рис. 1. Определение верхнего предела выше  $472^\circ$  методом непосредственного всплеска становится невозможным, т. к. период индукции и время ввода и выравнивания давления реагирующей смеси становятся неизмеримыми. В результате смесь воспламеняется раньше, чем ее давление достигает предельного значения. Для получения продолжения

верхнего предела мы воспользовались методом «откачки»: в нагретый реакционный сосуд напускается окись углерода с водородом при давлении заведомо выше предельного, затем подается в нужном соотношении кислород, после чего смесь откачивается до появления вспышки. Второй предел для той же смеси, измеренный этим методом, нанесен точками на кр. 1, рис. 1. Как видно из рисунка, верхний предел, определенный методом «откачки», является прямым продолжением его участка, измеренного методом прямого впуска реагирующей смеси. Более того, значения верхнего предела в интервале  $420-472^\circ$ , определенные обоими способами, практически совпадают. Методом «откачки» были измерены верхние пределы также для смесей  $2CO + O_2 + 3,0\% H_2$  и  $2CO + O_2 + 1,0\% H_2$ . Они изображены кр. 1 на рис. 2 и 3;

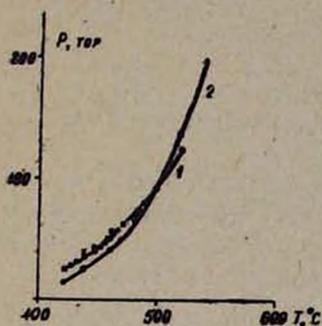


Рис. 1. Второй предел самовоспламенения, измеренный методами:  $\times$  — прямого впуска,  $\bullet$  — «откачки» (кр. 1) и рассчитанный на ЭВМ (кр. 2) для смеси  $2CO + O_2 + 5,7\% H_2$ .

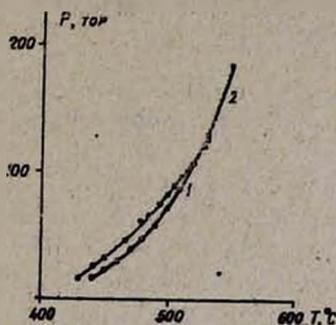


Рис. 2. Второй предел самовоспламенения: 1 — измеренный методом «откачки»; 2 — рассчитанный на ЭВМ, для смеси  $2CO + O_2 + 3,0\% H_2$ .

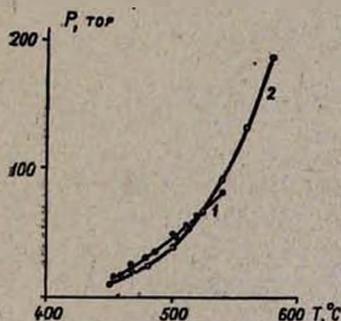


Рис. 3. Второй предел самовоспламенения: 1 — измеренный методом «откачки», 2 — рассчитанный на ЭВМ для смеси  $2CO + O_2 + 1,0\% H_2$ .

соответственно. Из сравнения кр. 1 всех трех рисунков следует, что с уменьшением содержания водорода в смеси происходит понижение величины предельного давления при заданной температуре и смещение положения всего верхнего предела в сторону более высоких темпера-

тур. Следует указать, что данные, полученные для смеси  $2\text{CO} + \text{O}_2 + 1,0\% \text{H}_2$  в области низких температур ( $430\text{--}480^\circ$ ), находятся в хорошем согласии с результатами работы Ениколопяна и Налбандяна [2]. Из этих же рисунков видно, что верхний предел удается измерить методом «откачки» до определенной температуры, которая тем ниже, чем выше содержание водорода в смеси. Эту ограниченность метода, скорее всего, можно связать с ингибирующим действием на второй предел продуктов ( $\text{CO}_2$  и  $\text{H}_2\text{O}$ ) медленной реакции, довольно существенной при высоких давлениях и температурах. Специальными опытами было показано, что при добавлении к смеси  $2\text{CO} + \text{O}_2 + 5,7\% \text{H}_2$   $2,5\% \text{CO}_2$  при  $500^\circ$  второй предел самовоспламенения понижается от 97 до 80 *тор* и полностью исчезает при добавлении  $3,6\% \text{CO}_2$ . Аналогичное явление наблюдалось и для смесей  $2\text{CO} + \text{O}_2 + 3,0\% \text{H}_2$  и  $2\text{CO} + \text{O}_2 + 1,0\% \text{H}_2$ .

### Расчет второго предела самовоспламенения на ЭВМ

Для нахождения величины второго предела самовоспламенения в системе  $2\text{CO} + \text{O}_2 + X\% \text{H}_2$  определенного состава при заданной, постоянной температуре на ЭВМ решалась программа, составленная для медленной реакции окисления  $\text{CO}$  в присутствии  $\text{H}_2$  [1], с вариацией величины давления. При каждом значении давления следили за ходом расчетных кинетических кривых всех активных центров— $\text{H}$ ,  $\text{O}$ ,  $\text{OH}$  и  $\text{HO}_2$ . Давление, при котором наблюдается резкое изменение характера кинетических кривых, мы принимали за критическое.

В используемой программе для медленной реакции, по которой устанавливались критические давления на втором пределе самовоспламенения, делалось следующее допущение: начиная с  $t = 10^{-4}$  *сек* приравнивались к нулю уравнения

$$\frac{d(\text{H})}{dt} = \frac{d(\text{O})}{dt} = \frac{d(\text{OH})}{dt} = 0$$

Для получения точного решения при предельном давлении и уточнения величины самого предельного давления была составлена вторая, так называемая «взрывная» программа, которая предусматривала решение во всем временном интервале полной системы дифференциальных уравнений с начальным шагом, равным  $10^{-5}$  *сек*. Решение по этой «взрывной» программе требовало гораздо большего машинного времени (50—60 час.), чем решение одного варианта на основе программы для медленной реакции (30—60 мин.).

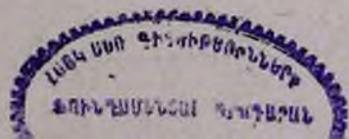
Значения второго предела для смесей  $2\text{CO} + \text{O}_2 + X\% \text{H}_2$  (где  $X=5,7; 3,0; 1,0$ ), рассчитанные на основе программы для медленной реакции с использованием набора констант скорости, установленного нами в [1], с рекомендуемым в литературе значением для  $K_{12c}$  оказались несколько ниже опытных.

Приблизить расчетные значения второго предела к опытным можно было, как показали наши расчеты, путем увеличения константы скорости реакции разветвления ( $K_2' = 1,2 K_2^{\text{рек}}$ ) с одновременным уменьшением константы скорости реакции гомогенного обрыва ( $K_{41}' = \frac{K_{41}^{\text{рек}}}{1,7}$ , где  $l = O_2, CO$ ), определяющих величину второго предела самовоспламенения [3]. Между тем, указанное изменение этих двух констант в случае медленной реакции приводит, в свою очередь, к появлению заметного отклонения расчетных кинетических закономерностей от опытных, причем возникшее превышение в данном случае не удается устранить всевозможными вариациями в допустимых пределах констант скорости реакций 5—8, 13, 18—20, 22—24 [1], не вызывая при этом отклонения расчетных значений давления на втором пределе от опытных.

Проведенный на ЭВМ детальный анализ влияния всех элементарных актов механизма, рассмотренного в [1], как на медленную реакцию, так и на второй предел самовоспламенения показал, что увеличение в 3,7 раза одной лишь константы скорости  $K_{12c}^{\text{рек}}$  ( $K_{12c}' = K_{12c}^{\text{рек}} \cdot 3,7$ ) в вышеуказанном наборе констант скорости, установленном в случае медленной реакции, позволяет приблизить расчетные значения второго предела самовоспламенения к опытным без существенного воздействия на медленную реакцию.

Рассчитанные значения второго предела на основе программы для медленной реакции для удобства сравнения в каждом конкретном случае представлены кр. 2 на рис. 1—3. Как видим, машинный расчет дает значения вторых пределов самовоспламенения, практически совпадающие с опытными значениями, определенными при различных температурах. В полном согласии с опытом предел повышается и смещается в область низких температур с увеличением содержания водорода в реагирующей смеси.

На примере смеси  $2CO + O_2 + 3,0\% H_2$  при  $520^\circ$  покажем, как устанавливались рассчитанные значения верхнего предела самовоспламенения (кр. 2, рис. 1—3) и как они уточнялись с использованием «взрывной» программы. На рис. 4 приводятся кинетические кривые накопления активных центров, рассчитанные на основе программы для медленной реакции при давлениях 107 и 108 тор. Как видно из рисунка, при  $P = 108$  тор кривые выходят на стационарные значения, в то время как при  $P = 107$  тор наблюдается изменение хода кинетических кривых всех активных центров. В рассматриваемом случае давление  $P = 107$  тор мы принимаем за взрывное. Кинетические закономерности накопления всех активных центров, рассчитанные на основе «взрывной» программы при давлениях 107, 108, 106 тор, представлены кр. 1', 2', 3'. При  $P = 108$  тор кр. 2' для всех центров аналогичны соответствующим кр. 2, т. е. также имеют характер медленной реакции. Как следует из рисунка, в отличие от решения, полученного для медленной



реакции, отчетливо устанавливающего в качестве предельного давления 107 *тор*, решение «взрывной» программы при этом давлении (кр. 1') не дает явной взрывной картины процесса и в этом случае давление в 107 *тор* является как бы «предвзрывным». При  $P=106$  *тор* решение «взрывной» программы приводит при  $t=0,194$  сек. к резко выраженному максимуму концентраций на кр. 3'. Максимальные концентрации Н, О и ОН при этом предельном давлении достигают соответственно следующих значений:  $2,74 \cdot 10^{14}$ ,  $1,73 \cdot 10^{14}$  и  $1,94 \cdot 10^{14}$  *част/см<sup>3</sup>*, что превышает их максимальные концентрации при  $P=107$  и 108 *тор* на два порядка. Максимальная же концентрация радикалов  $\text{HO}_2$  увеличивается при этом примерно в 3 раза.

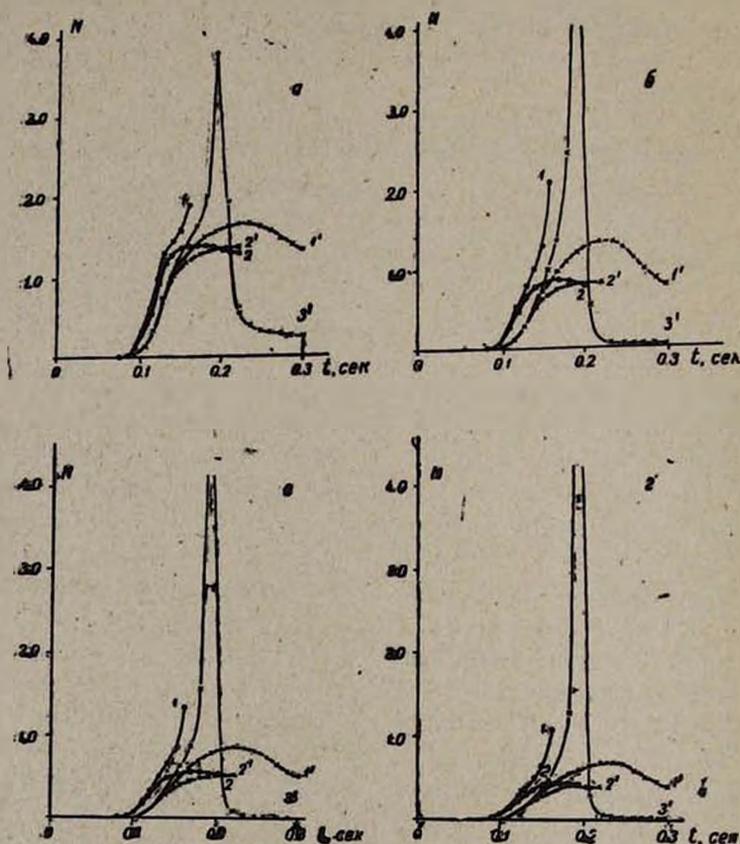


Рис. 4. Кинетические кривые накопления активных центров: а —  $\text{H}_2$ , б — Н, в — О, г — ОН, рассчитанные на ЭВМ на основе программы для медленной реакции при  $P=107$  и 108 *тор* (кр. 1, 2) и «взрывной» программы при  $P=107$ , 108 и 106 *тор*, (кр. 1', 2', 3') при  $520^\circ$  для смеси  $2\text{CO} + \text{O}_2 + 3,0\% \text{H}_2$  ( $\text{HO}_2$ ) =  $N \cdot 10^{13}$ ; (Н) =  $N \cdot 10^{12}$ ; (ОН) =  $N \cdot 10^{11}$ ; (О) =  $N \cdot 10^{13}$  *част/см<sup>3</sup>*.

Из вышесказанного можно заключить, что для смеси  $2\text{CO} + \text{O}_2 + 3,0\% \text{H}_2$  при  $520^\circ$  точным значением второго предела самовоспламенения является давление, равное 106 *тор*, что на 1 *тор* отличается от

его значения, рассчитанного на основе программы для медленной реакции. Получение точного предельного давления на основе «взрывной» программы для всех рассмотренных выше смесей при различных температурах показало, что при 520° и выше оно отличается от взрывного давления, рассчитанного на основе программы для медленной реакции, всего лишь на 1 тор, т. е. менее 1%, и полностью совпадает с ним при низких температурах.

Таким образом, расчет второго предела самовоспламенения, проведенный на ЭВМ, в системе CO—O<sub>2</sub>—H<sub>2</sub> позволяет заключить, что выбранная наиболее полная схема окисления окиси углерода в присутствии водорода объясняет как медленную реакцию выше второго предела, так и возникновение второго предела самовоспламенения.

### ԱՄԵԱՄԵՆԻ ՕՔՍԻԴԻ ՕՔՍԻԴԱՑՄԱՆ ԻՆՎԱՅՏԻԱՅԻ ԿԻՆԵՏԻԿԱՅԻ ՈՒՍՈՒՄՆԱՍԻՐՈՒԹՅՈՒՆԸ ԶՐԱՄԵՆԻ ԱՌԿԱՅՈՒԹՅԱՄԲ

#### III. ԻՆՎԱՅՏԱՎԱՌԾԱՆ ԵՐԿՐՈՐԴ ՍԱՀՄԱՆԸ

Ա. Մ. ԱՐՈՒՍՏԱՄՅԱՆ, Ի. Կ. ՇԱՀՆԱԶԱՐՅԱՆ, Ա. Գ. ՓԻԼԻՊՈՍՅԱՆ  
Լ Ա. Բ. ՆԱԼԲԱՆԴԻԱՆ

Փորձնականորեն ուսումնասիրված է ինքնարոցավառման երկրորդ սահմանը  $2\text{CO} + \text{O}_2 + X\% \text{H}_2$  խառնուրդի համար (որտեղ  $X=1, 3$  և  $5,7\%$ )։ Դիտարկված մեխանիզմի հիման վրա էՂՄ-ի օգնությամբ այդ խառնուրդների համար կատարված է ինքնարոցավառման երկրորդ սահմանի հաշվարկը։ Ստացված փորձնական և հաշվարկային արժեքները համընկնում են։

### INVESTIGATIONS OF THE SLOW OXIDATION KINETICS OF CARBON MONOXIDE IN THE PRESENCE OF HYDROGEN

#### III. THE SECOND LIMIT OF SELF-IGNITION

A. M. ARUSTAMIAN, I. K. SHAHNAZARIAN, A. G. PILIPOSIAN  
and A. B. NALBANDIAN

The second limit of self-ignition for mixtures  $2\text{CO} + \text{O}_2 + X\text{H}_2$  (where  $X=1.0, 3.0$  and  $5.7\%$ ) has been studied. The second limit of self-ignition for these mixtures has been calculated by means of a computer on the basis of the mechanism observed. A good coincidence of experimental and calculated values has been obtained.

#### Л И Т Е Р А Т У Р А

1. А. М. Арустамян, И. К. Шахназарян, А. Г. Пилипосян, А. Б. Налбандян, Арм. хим. ж., 31, 3 (1978).
2. Н. С. Ениколопян, А. Б. Налбандян, сб. «Кинетика цепных реакций окисления», Изд. АН СССР, М., 1950.
3. Н. Н. Семенов, Некоторые проблемы химической кинетики и реакционной способности, Изд. АН СССР, М., 1958.