

ХИМИЧЕСКАЯ ФИЗИКА

УДК 541.124

А М. Арустамян

**К вопросу о гетерогенном образовании возбужденного формальдегида при  
низкотемпературном воспламенении  $CH_3CHO + O_2$  смесей**

(Представлено академиком И. А. Варданян 30/XI 2001)

Ранее [1, 2] при изучении инициированного гетерогенным радикальным распадом пероксиусной кислоты низкотемпературного воспламенения смесей  $CH_3CHO + 0.75 O_2$  было установлено понижение температуры воспламенения ( $T_B$ ) и обнаружена хемилюминесценция (I), приписываемая образованию возбужденного формальдегида ( $CH_2O^*$ ). Образование  $CH_2O^*$  при воспламенении органических соединений обычно объясняется рекомбинацией радикалов [3, 4]. В литературе имеются также сведения [5] о возникновении свечения на стенках цилиндра и распространении пламени к центру в бутан-воздушных смесях. Данные о гетерогенном зарождении свечения, полученные как с помощью моделирования, так и экспериментально при воспламенении  $CH_3CHO + 0.75 O_2$  смесей, приводятся в [6] и [2], соответственно. Поиск новых доказательств гетерогенной природы хемилю-минесценции в настоящее время является актуальной задачей.

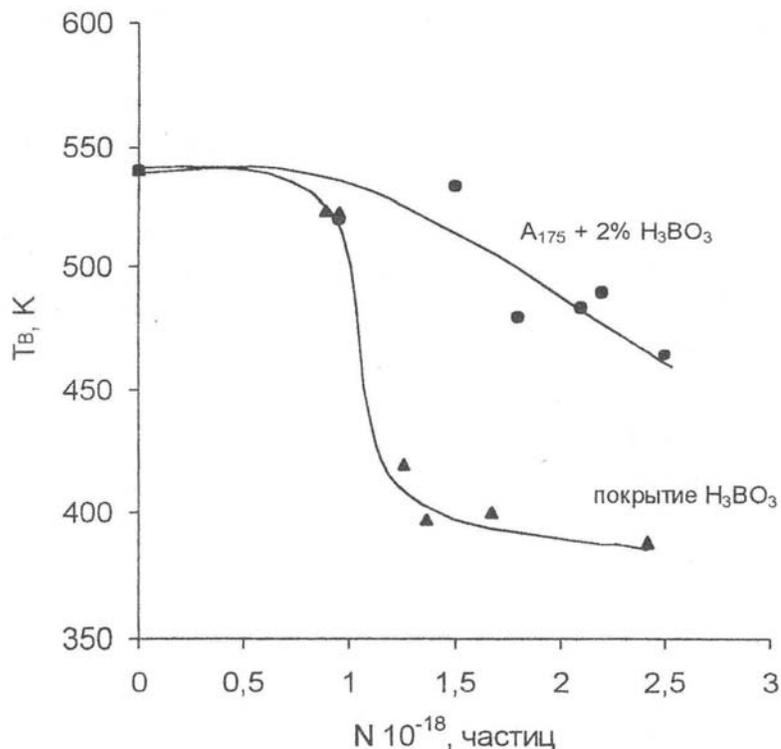
В данном сообщении возможность гетерогенного образования возбужденного формальдегида обсуждается на основании новых экспериментальных данных, полученных при воспламенении смесей  $CH_3CHO + 0.75 O_2$  инициированных радикалами, образующимися при гетерогенном распаде адсорбированных молекул  $CH_3CO_3H$  в зависимости от величины поверхности, на которой генерируются пероксидные радикалы.

Люминесценция при воспламенении горючих смесей регистрировалась с помощью гибкого световода, помещенного в верхней части вертикально установленного реактора ( $l = 22$  см,  $d = 3$  см), а температура - с помощью хромель-алюмелевой термопары, плотно приложенной к кончику кварцевого реактора по методике, описанной в [1, 2]. Световод и термопара были состыкованы со шлейфовым осциллографом  $H - 117$ . Велась одновременная регистрация интенсивности хемилюминесценции и температуры в ходе быстрого нагрева стенки дна реактора при погружении последнего на высоту 1.5 см в масляную баню с температурой, равной 573 К.

Предварительная адсорбция  $CH_3CO_3H$  велась либо на поверхности  $H_3BO_3$ , нанесенной на внутреннюю стенку дна реактора, либо на поверхности таблетки  $A_{175} + 2\% H_3BO_3$ , помещенной на дне реакционного сосуда. Методика приготовления таблеток из  $A_{175} + 2\% H_3BO_3$  и

поверхности  $H_3BO_3$  подробно описана в [2, 7]. Массы нанесенной на дно реактора  $H_3BO_3$  и таблетки  $A_{175} + 2\% H_3BO_3$  были примерно одинаковы и равны 0.0043 г. Поверхность таблетки  $A_{175} + 2\% H_3BO_3$  равна  $0.45 \text{ м}^2$ , а геометрическая поверхность нанесенной на дно реактора  $H_3BO_3$  менее  $1 \text{ см}^2$ .

На рисунке приведены кривые зависимости температуры воспламенения от адсорбированного количества  $CH_3CO_3H$  ( $N$ ) в обоих случаях. Как видно из рисунка, в присутствии инициатора наблюдается понижение  $T_B$ , значительно более резкое в случае адсорбции его на менее развитой поверхности. При  $N = 2 \cdot 10^{18}$  частиц разница в значениях температур воспламенения составляет приблизительно 100 К.



Закономерности понижения  $T_B$  в зависимости от адсорбированного количества ( $N$ ) пероксиуксусной кислоты.

Что касается интенсивности хемилюминесценции (таблица), то она проявляет четкую зависимость от  $S$ , будучи значительно выше в случае более развитой поверхности. Как видно из полученных данных, более низкие температуры воспламенения на меньшей поверхности и низкие интенсивности хемилюминесценции согласуются с утверждением о меньшем образовании возбужденного формальдегида, являющегося ингибитором окисления ацетальдегида [8]. Большая интенсивность в случае более развитой поверхности свидетельствует об образовании больших количеств ингибитора, что и является причиной торможения процесса иницирования и регистрации высоких значений температур воспламенения горючих смесей ацетальдегида с кислородом.

Зависимость интенсивности хемилюминесценции от адсорбированного количества  $CH_3CO_3H$  ( $N$ ) на поверхности таблетки  $A_{175} + 2\% H_3BO_3$

( $S = 0.45 \text{ м}^2$ ;  $m = 0.0043 \text{ г}$ ) -  $I_1$  и поверхности, покрытой  $H_3BO_3$   
 ( $S < 1 \text{ см}^2$ ;  $m = 0.0043 \text{ г}$ ), -  $I_2$

N $10^{18}$ част.	0	0.9	1.4	1.5	1.7	1.8	2.1	2.2	2.42	2.5	3.9
$I_1$ (отн. ед)				4.2		5.35	5.1	4.55		6.15	
$I_2$ (отн. ед)	1.6	1.6	2.1		3.3				3.35		3.75

Анализ совокупности экспериментальных данных о температурах воспламенения и интенсивности хемилюминесценции позволяет сделать четкий вывод о гетерогенной природе хемилюминесценции, обусловленной образованием возбужденного формальдегида.

Институт химической физики им. А. Б. Налбандяна НАН РА

### Ս. Մ. Առուստամյան

#### Ացետալդեհիդ - թթվածին խառնուրդների ցածր ջերմաստիճանային բոցավառման պրոցեսում գրգռված ֆորմալդեհիդի հետերոգեն առաջացման հարցի վերաբերյալ

Ուսումնասիրվել է ացետալդեհիդ-թթվածին գազային խառնուրդների ցածր ջերմաստիճանային բոցավառումը՝ հարուցված գերօքսիդային ռադիկալներով, որոնք առաջանում են  $H_3BO_3$ -ի և 2%-ոց բորաթթվի լուծույթով մոդիֆիկացված ալերոսիլի ( $A_{175} + 2\% H_3BO_3$ ) մակերևույթների վրա նախապես ադսորբված գերքացախաթթվի քայքայման պրոցեսում: Հայտնաբերված են բոցավառման ջերմաստիճանի անկման և լուսարձակման ինտենսիվության օրինաչափությունները՝ կախված գերքացախաթթվի նախապես ադսորբված քանակից և մակերևույթի մեծությունից:

Բոցավառման ջերմաստիճանի և լուսարձակման ինտենսիվության օրինաչափությունների մասին ստացված տվյալների վերլուծումը թույլ է տալիս անել հստակ եզրակացություն լուսարձակման հետերոգեն բնույթի մասին, որը պայմանավորված է գրգռված ֆորմալդեհիդի առաջացումով:

### Литература

1. Dorunts A. G., Arustamyan A. M., Nalbandyan A. B. - Combustion and Flame. 1987. V.69. N 3. P. 251-255.
2. Арустамян А. М., Варданян И. А. - Хим. физ. 1999. Т. 18. N 4. С. 34-39.
3. Льюис Б., Эльбе Г. - Горение, пламя и взрывы в газах. М. Мир. 1968. С.138.
4. Sheinson R. S., Williams F. W. - Combustion and Flame. 1973. V. 21. N4. P. 221-230.
5. Taylor C. F., Taylor E. S., Livengood J. C., Russell W. A., Leary W. A - Soc. Automotive Engrs. Quart Trans. 1950. V.4. P. 232.
6. Саргсян Г. Н. - ДАН Армении. 1995. Т. 95. N 3. С. 162-167.
7. Арустамян А. М., Варданян И. А. - Хим. физ. 2001, Т. 20. N 11. С. 14-18.
8. Dixon D. J., Skirrow G., Tipper C. F. H. - Faraday Transactions 1974, V. 1. N 6. P. 1078 - 1090.