

## О ГЛОБАЛЬНЫХ КИНЕТИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРАХ ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ПРЕДЕЛОВ И ПЕРИОДОВ ИНДУКЦИИ САМОВОСПЛАМЕНЕНИЯ СМЕСЕЙ МЕТАНА, АММИАКА, КИСЛОРОДА И АЗОТА

Я. А. Лисочкин, К. В. Малахов, В. И. Позняк

ФГУП РНЦ «Прикладная химия», 197198 Санкт-Петербург, office@cisp.spb.ru

Определены формально-кинетические константы процесса самовоспламенения смесей метан — аммиак — кислород — азот. Полученные результаты позволяют оценивать критические условия и времена задержки самовоспламенения исследованных смесей применительно к оценке взрывоопасности реакторов синтеза синильной кислоты.

Ключевые слова: самовоспламенение, смесь метан — аммиак — кислород — азот.

Настоящая работа выполнена для оценки взрывоопасности реактора синтеза синильной кислоты по способу Андруссова [1] при интенсификации режимов его работы. Цель работы — изучение глобальной кинетики аммиачно-метановой смеси для оценки критических условий самовоспламенения в промышленном реакторе до подхода к катализатору, а также времени задержки самовоспламенения. Цель работы обусловила и метод исследования — определение критических параметров самовоспламенения методом напуска с последующим определением глобальных кинетических констант на основе теории теплового взрыва Семенова — Франк-Каменецкого [2].

Температура самовоспламенения метана в стандартных условиях составляет 537 °С, что значительно ниже температуры самовоспламенения аммиака при тех же условиях — 650 °С [3]. Это позволяет предположить, что определяющая роль в самовоспламенении исследуемой смеси принадлежит метану. В известной нам литературе сведения о влиянии примеси аммиака на кинетику окисления метана отсутствуют.

В настоящее время можно считать установленным, что самовоспламенение смесей углеводородов с кислородом происходит по схеме цепочно-теплового взрыва [4–6]. Существующие представления о механизме окисления метана при температурах выше 500 °С связывают разветвление цепных реакций с формальдегидом — промежуточным продуктом взаимодействия метана с кислородом. Ввиду цепного характера исследуемой реакции на ее протекание могут влиять факторы, не учитываемые в теории теплового взрыва: возможно

не только тепловое, но и химическое воздействие стенок реактора на ход реакции и критические параметры самовоспламенения; может проявиться влияние инертного разбавителя (азота) на критические параметры самовоспламенения из-за затруднения диффузии активных частиц к стенке или от стенки в объем.

Кинетические константы, полученные с учетом теории теплового взрыва, обычно и для цепочно-теплового взрыва позволяют достаточно надежно прогнозировать критические условия самовоспламенения. Что касается времени задержки самовоспламенения, то с помощью теории теплового взрыва удастся получить лишь ее оценку снизу без учета вклада «цепной» задержки, но для практических целей обеспечения взрывобезопасности этого часто бывает достаточно.

### МЕТОДИКА ИСПЫТАНИЙ

Для определения критических параметров самовоспламенения использовался метод напуска заранее приготовленной реакционной смеси в вакуумированный (остаточное давление не более 0,04 кПа) нагретый сосуд. После напуска и прогрева реагентов в зависимости от их концентрации и температуры стенок реактора наблюдалось либо относительно медленное реагирование компонентов с небольшим разогревом, либо самовоспламенение.

Критические параметры (концентрации и температура на границе, разделяющей области самовоспламенения и медленного, почти изотермического, взаимодействия реагентов) и являлись искомыми экспериментальными данными, позволяющими оценить формально-

кинетические константы экзотермических реакций окисления на основе модели теплового взрыва Франк-Каменецкого [2] для случая чисто кондуктивного отвода тепла к стенкам (критерий Грасгофа в наших экспериментах не превышал  $1,1 \cdot 10^4$ ).

Реакционный сосуд, представляющий собой горизонтально расположенный цилиндр длиной  $170 \div 180$  мм, помещался в электропечь. Использовались реакторы из кварцевого стекла диаметром  $D = 14 \div 60$  мм. Для снижения возможного гетерогенного воздействия на процесс стенки обрабатывали плавиковой кислотой.

Температура печи поддерживалась электронным регулятором с точностью  $\pm 1$  °С. В средней части реактора на длине около двух диаметров неравномерность температуры не превышала  $3 \div 5$  °С.

Температура измерялась хромель-алюмелевыми термопарами, спаи которых прикреплялись к стенкам реакторов снаружи. Погрешность измерения температуры в статических условиях в диапазоне  $500 \div 975$  °С не превышала  $4 \div 7$  °С.

Реакционная смесь газов готовилась в баллоне объемом 5 л. Состав задавался по парциальным давлениям компонентов с погрешностью не более 0,5 % об. Приготовленная смесь до проведения экспериментов выдерживалась в баллоне не менее 12 ч, что обеспечивало полное перемешивание реагентов (проверено контрольным анализом). Использовались газы, поставляемые промышленностью, без дополнительной очистки:

метан — содержание основного вещества не менее 99,99 %, влага не более  $0,01$  г/м<sup>3</sup>;

кислород — содержание основного вещества не менее 99,7 %, влага не более  $0,07$  г/м<sup>3</sup>;

аммиак — содержание основного вещества не менее 99,95 %, влага не более  $0,05$  г/м<sup>3</sup>;

азот — содержание основного вещества не менее 99,6 %, кислород не более 0,4 %, влага не более  $0,07$  г/м<sup>3</sup>.

Напуск подготовленной смеси в реакционный сосуд осуществлялся из промежуточной дозирующей емкости с помощью быстродействующего электроклапана (время срабатывания не более 0,02 с). Давление смеси в реакционном сосуде после напуска определялось давлением в дозирующей емкости перед напуском и временем открытия клапана ( $0,07 \div 1$  с). Давление в реакторе при напуске и в ходе опыта регистрировалось малоинерционным индук-

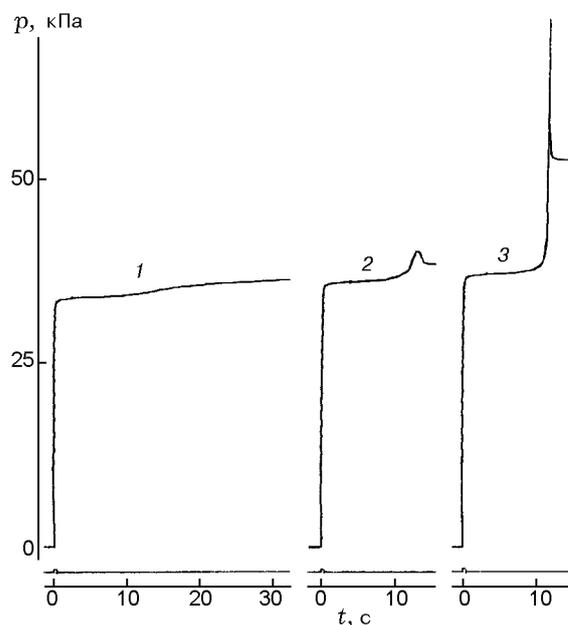


Рис. 1. Барограммы испытаний при температуре 559,3 °С:

$D = 60,6$  мм, объемный состав смеси: 27,5 %  $\text{NH}_3$ , 30,2 %  $\text{CH}_4$ , 42,3 %  $\text{O}_2$ , время подачи питания на впускной электроклапан 0,33 с, 1 — нет самовоспламенения, 2 — вырожденное самовоспламенение, 3 — самовоспламенение

тивным датчиком давления. Калибровка датчика осуществлялась сразу после окончания каждого опыта, погрешность калибровки не более  $\pm 1,5$  %.

Критические условия самовоспламенения определялись в сериях опытов, проводимых при постоянной температуре реактора и различных начальных давлениях смеси. На рис. 1 представлены характерные примеры записи давления. Переход от плавного роста давления к взрывному происходил при изменении начального давления смеси после напуска в реактор на  $1 \div 10$  % (в зависимости от состава смеси и температуры). «Растянутость» переходной зоны вносит в определение границы области самовоспламенения ошибки, значительно превышающие инструментальную погрешность измерения давления. Влияние этих ошибок на оценки кинетических констант до некоторой степени снижается при статистической обработке большого объема полученных данных.

Анализ полученных в опытах термобарограмм показал, что прогрев газовой смеси происходит в основном в процессе напуска. Недогрев газа до уровня температуры реактора в

момент закрытия клапана составляет 1 ÷ 4 % и зависит от давления и диаметра реактора. Время завершения прогрева газа после закрытия клапана не превышало времени задержки воспламенения на границе области самовоспламенения во всем исследованном диапазоне температур.

### ОЦЕНКА ЗНАЧЕНИЙ КИНЕТИЧЕСКИХ КОНСТАНТ

Планирование эксперимента и обработка полученных данных проводились в предположении, что в некотором ограниченном диапазоне температур и концентраций реагентов скорость тепловыделения при окислении аммиачно-метановой смеси с точностью, достаточной для технических приложений, может быть описана уравнением вида

$$\dot{q} = QA \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) C_1^{n_1} C_2^{n_2} C_3^{n_3}, \quad (1)$$

где  $\dot{q}$  — количество тепла, выделяющегося в единицу времени в единице объема реакционной смеси, Вт/м<sup>3</sup>;  $Q$  — тепловой эффект реакции, Дж/моль;  $A \exp\left(-\frac{E}{RT}\right)$  — константа скорости реакции, с<sup>-1</sup>(моль/м<sup>3</sup>)<sup>(1-n<sub>1</sub>-n<sub>2</sub>-n<sub>3</sub>)</sup>;  $T$  — температура реакционной смеси, К;  $C_1, C_2, C_3$  — концентрации соответственно реагентов NH<sub>3</sub>, CH<sub>4</sub>, O<sub>2</sub>, моль/м<sup>3</sup>;  $n_1, n_2, n_3$  — порядки реакции по каждому реагенту.

Условие Франк-Каменецкого [2] для критических параметров самовоспламенения реакционной газовой смеси при напуске в нагретый вакуумированный сосуд с учетом (1) принимает вид

$$QA \exp\left(-\frac{E}{RT_*}\right) C_1^{n_1} C_2^{n_2} C_3^{n_3} \frac{E}{RT_*^2} \frac{r^2}{\lambda} = \delta, \quad (2)$$

где  $\delta$  — критическое значение критерия Франк-Каменецкого;  $r$  — радиус реактора, м;  $\lambda$  — теплопроводность газовой смеси, Вт/(м · К);  $T_*$  — температура реакционного сосуда, К;  $C_i = p_i/RT_*$ ;  $p_i$  — парциальное давление реагента в смеси сразу после ее напуска в сосуд и прогрева до температуры сосуда.

Обозначив мольную долю реагента в смеси  $x_i$  и предположив  $n_1 + n_2 + n_3 = n \cong 2$ , прологарифмируем (2) и получим

$$\ln\left(\frac{p_1 + p_2 + p_3}{RT_*^2}\right) \cong$$

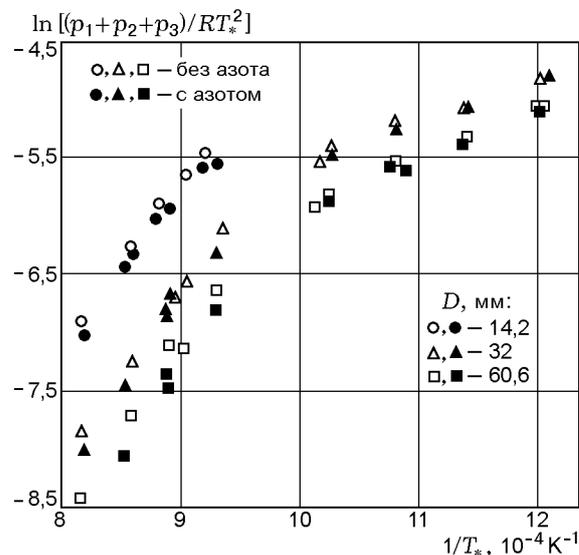


Рис. 2. Результаты определения критических условий самовоспламенения, полученные на предварительном этапе исследования, для смесей с соотношением реагентов NH<sub>3</sub>/CH<sub>4</sub>/O<sub>2</sub> 1 : 1,1 : 1,54

$$\cong \frac{1}{n} \ln\left(\frac{\delta \lambda R}{QA x_1^{n_1} x_2^{n_2} x_3^{n_3} r^2 E}\right) + \frac{E}{nR} \frac{1}{T_*}. \quad (3)$$

Первый член правой части уравнения (3) для смеси одного и того же состава слабо зависит от температуры. Это означает, что если соотношение (1) в каком-либо диапазоне температур выполняется, то на границе области самовоспламенения зависимость  $\ln\left(\frac{p_1 + p_2 + p_3}{RT_*^2}\right)$

от  $\frac{1}{T_*}$  близка к линейной.

На рис. 2 представлены результаты определения критических условий самовоспламенения, полученные на предварительном этапе исследования, для смесей с соотношением реагентов NH<sub>3</sub>/CH<sub>4</sub>/O<sub>2</sub> 1 : 1,1 : 1,54 в диапазоне температур 550 ÷ 950 °С. Примерно в половине опытов газовая смесь не содержала азота, а в остальных его объемная доля составляла 43 ÷ 63 %.

Анализ данных, приведенных на рис. 2, позволил сделать следующие выводы.

1. Для реактора каждого диаметра линия регрессии близка к прямой при  $1/T_* \geq 0,001$  ( $T_* \leq 730$  °С) и  $1/T_* \leq 0,00093$  ( $T_* \geq 800$  °С). В диапазоне  $T = 730 \div 800$  °С, по-видимому, происходит смена механизма реакции окисления в

| $T, ^\circ\text{C}$ | Мольная доля    |                 |                  |              | $\text{NH}_3/\text{CH}_4$ | $\text{CH}_4/\text{O}_2$ | $\text{NH}_3/\text{O}_2$ | Объем<br>опытных<br>данных |
|---------------------|-----------------|-----------------|------------------|--------------|---------------------------|--------------------------|--------------------------|----------------------------|
|                     | $\text{NH}_3$   | $\text{CH}_4$   | $\text{O}_2$     | $\text{N}_2$ |                           |                          |                          |                            |
| $800 \div 975$      | $7,7 \div 31,3$ | $8,4 \div 34,3$ | $14,5 \div 51,1$ | $0 \div 67$  | $0,6 \div 1,75$           | $0,5 \div 1,25$          | $0,6 \div 1,25$          | 188                        |
| $550 \div 720$      | $10 \div 27,05$ | $10 \div 30,2$  | $15,7 \div 42,3$ | $0 \div 63$  | $0,5 \div 1,25$           | $0,6 \div 1,25$          | $0,6 \div 1,25$          | 75                         |

данной смеси. Можно попытаться описать скорость тепловыделения процесса уравнением вида (1) при  $T > 800 ^\circ\text{C}$  и при  $T < 730 ^\circ\text{C}$ . В диапазоне  $T = 730 \div 800 ^\circ\text{C}$  процесс можно представить как сумму двух параллельно протекающих процессов с различными значениями энергии активации.

2. Для реактора определенного диаметра результаты группируются вблизи одной линии регрессии независимо от содержания азота в смеси, т. е. присутствие азота в смеси, по видимому, не оказывает влияния на кинетику процесса или это влияние мало.

3. Сдвиг между линиями регрессии для реакторов разных диаметров качественно согласуется с зависимостью от радиуса реактора в уравнениях (2), (3).

Далее основное внимание сосредоточили на изучении кинетики при температуре выше  $800 ^\circ\text{C}$ , так как это ближе к температуре работы промышленного реактора синтеза синильной кислоты [1].

В таблице приведены диапазоны содержания и соотношения реагентов в экспериментах, результаты которых были использованы при оценке кинетических констант, а также объем экспериментальных данных (общее количество определений критических условий самовоспламенения).

Изложим далее методику оценки кинетических констант. Прологарифмировав (2), получим

$$\ln(QA) - \frac{E}{R} \frac{1}{T_*} + n_1 \ln C_1 + n_2 \ln C_2 + n_3 \ln C_3 = \ln \left( \frac{\delta \lambda}{r^2} RT_*^2 \right) - \ln E. \quad (4)$$

Для бесконечно длинного цилиндра при  $\beta = \frac{RT_*}{E} \ll 1$  и  $\gamma = \frac{c}{Q} \frac{RT_*^2}{E} \ll 1$  (здесь  $c$  и  $Q$  — удельная теплоемкость реакционной смеси и тепловой эффект реакции, отнесенные к одному и тому же количеству этой смеси)  $\delta = \delta_0 = 2$ . Для реактора диаметром  $D = 60,6$  мм ( $L/D \cong$

2,5) правильнее принять [2]  $\delta_0 = 2,1$ . При реальных значениях  $\beta$  и  $\gamma$  рекомендуется соотношение

$$\delta = \frac{\delta_0(1 + \beta)}{1 - 2,7(n\gamma)^{2/3}}, \quad (5)$$

где  $n$  — эффективный порядок реакции, принимаемый нами равным  $n_1 + n_2 + n_3$ .

Коэффициент теплопроводности газовой смеси рассчитывался по формуле [7]

$$\lambda = \left( 1 + \frac{x_1 - x_1^2}{3,5} \right) \sum_1^4 \lambda_i x_i, \quad (6)$$

где  $x_1$  — мольная доля аммиака.

Оценки кинетических констант ( $\ln(QA)$ ,  $E$ ,  $n_1$ ,  $n_2$ ,  $n_3$ ) находили минимизацией квадратичной формы:

$$S = \sum_{i=1}^N \left[ \ln \left( \frac{\delta_i \lambda_i}{r_i^2} RT_{*i}^2 \right) - \ln E - \ln(QA) + \frac{E}{R} \frac{1}{T_{*i}} - n_1 \ln C_1 - n_2 \ln C_2 - n_3 \ln C_3 \right]^2, \quad (7)$$

где  $i$  — номер экспериментального определения критических параметров самовоспламенения,  $N$  — общее количество экспериментальных данных, используемых для расчета кинетических констант.

Если бы в правую часть (4) не входил параметр  $\ln E$  и при расчете  $\delta$  по уравнению (5) не использовались  $E$  и  $n$ , мы имели бы классический метод наименьших квадратов по линейно входящим параметрам, сводимый к решению системы линейных уравнений. В данном случае был использован метод итерации: задавали приблизительные значения  $n$  и  $E$ , оцененные по рис. 1, что позволяло рассчитать правые части (4) для каждого определения критических параметров самовоспламенения и далее реализовать метод наименьших квадратов по линейно входящим параметрам ( $\ln(QA)$ ,  $E/R$ ,  $n_1$ ,  $n_2$ ,  $n_3$ ). На следующем шаге для расчета

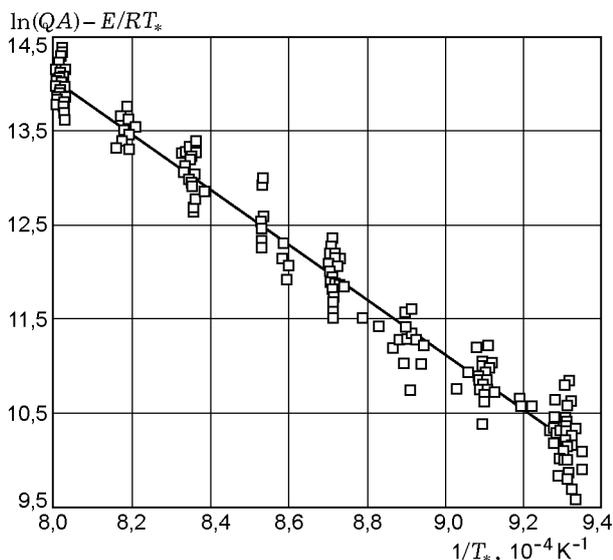


Рис. 3. Результаты оценки кинетических констант по всему объему данных при температурах  $800 \div 975$  °С

правых частей (4) использовали оценки  $n$  и  $E$ , полученные на предыдущем шаге. Процесс быстро сходится.

Результаты расчетов по всему массиву экспериментальных данных для температур выше  $800$  °С представлены на рис. 3. Далее для того, чтобы выявить влияние различных факторов на кинетику исследуемого процесса, результаты экспериментов разделили на группы (для смесей, содержащих азот, смесей без азота и результаты, полученные в реакторах с одинаковым диаметром). Для каждой группы с помощью той же процедуры были оценены значения  $\ln(QA)$  и  $E/R$  при фиксированных значениях порядков реакции, найденных по всему массиву экспериментальных данных. Близость результатов расчетов по каждой из групп подтверждает вывод, сделанный ранее при предварительном анализе полученных экспериментальных данных: в исследованном диапазоне давлений и соотношений реагентов азот не влияет на кинетику окисления аммиачно-метановой смеси, не наблюдалось и влияние стенок на кинетику исследуемого процесса при температуре выше  $800$  °С.

Таким образом, для расчета скорости тепловыделения при оценке критических условий самовоспламенения в исследованном диапазоне соотношений реагентов при температурах  $800 \div 975$  °С может быть рекомендована эмпирическая формула

$$\dot{q} = 1,96 \cdot 10^{16} \exp(-29360/T) \times [\text{NH}_3]^{-0,85} [\text{CH}_4]^{-1,16} [\text{O}_2]^{3,83}, \quad (8)$$

в которой концентрации реагентов даны в моль/м<sup>3</sup>, а  $\dot{q}$  — в Вт/м<sup>3</sup>.

Аналогично были обработаны экспериментальные данные для температур ниже  $730$  °С, получены аналогичные выводы. Для расчета скорости тепловыделения при оценке критических условий самовоспламенения в исследованном диапазоне соотношений реагентов при температурах  $550 \div 730$  °С может быть рекомендована эмпирическая формула

$$\dot{q} = 4,13 \cdot 10^{10} \exp(-14155/T) \times [\text{NH}_3]^{-0,626} [\text{CH}_4]^{0,316} [\text{O}_2]^{3,476}. \quad (9)$$

Полученные изложенным выше методом значения  $QA$ ,  $E$ ,  $n_1$ ,  $n_2$  и  $n_3$  для простых (несамоускоряющихся) реакций относятся к начальной стадии процесса. В случае самоускоряющихся реакций (например, цепных с вырожденным разветвлением или автокаталитических) вблизи предела теплового взрыва возможны значительные глубины превращения исходных реагентов, а получаемые таким образом кинетические данные имеют смысл некоторых эффективных величин, адекватно описывающих зависимость скорости тепловыделения у границы самовоспламенения от концентрации реагентов и температуры. Применение уравнений (8), (9) для всех значений глубины превращения без дополнительных исследований может привести к ошибочным результатам.

При определении критических условий самовоспламенения одновременно можно было измерить и время задержки самовоспламенения (см. рис. 1). Благодаря этому для оценки периода индукции у границы области самовоспламенения были получены эмпирические зависимости вида

$$\tau_{ign} = \check{A} \exp(\check{E}/T_*) C_1^{\check{n}_1} C_2^{\check{n}_2} C_3^{\check{n}_3}.$$

Параметры  $\check{A}$ ,  $\check{E}$ ,  $\check{n}_1$ ,  $\check{n}_2$ ,  $\check{n}_3$  оценивались методом наименьших квадратов по логарифмам экспериментально определенных значений задержек самовоспламенения.

В диапазоне  $T = 800 \div 975$  °С экспериментальные данные описываются уравнением

$$\tau_{ign} = 2,64 \cdot 10^{-10} \exp(24228/T_*) [\text{O}_2]^{-0,83}, \quad (10)$$

где размерность  $[O_2]$  — моль/м<sup>3</sup>,  $\tau_{ign}$  — с. Отношение экспериментальной задержки самовоспламенения к рассчитанной (по (10)) колеблется в пределах  $0,3 \div 1,8$ .

Для температуры  $550 \div 730$  °С получено

$$\tau_{ign} = 3,69 \cdot 10^{-5} \exp(11051/T_*) [O_2]^{-1,24}. \quad (11)$$

Отношение экспериментальной задержки самовоспламенения к рассчитанной (по (11)) колеблется в пределах  $0,6 \div 1,7$ .

Интересно, что во всем исследованном диапазоне температур и концентраций реагентов задержка самовоспламенения практически не зависит от концентраций метана и аммиака.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. **Бобков С. С., Смирнов С. К.** Синильная кислота. М.: Химия, 1970.
2. **Франк-Каменецкий Д. А.** Диффузия и теплопередача в химической кинетике. М.: Наука, 1967.
3. **Пожаровзрывоопасность** веществ и материалов и средства их тушения: Справ. изд.; В 2 кн. / Под ред. А. Н. Баратова и А. Я. Корольченко. М.: Химия, 1990.
4. **Зельдович Я. Б., Воеводский В. В.** Тепловой взрыв и распространение пламени в газах. М.: Моск. мех. ин-т, 1947.
5. **Кондратьев В. Н.** Кинетика химических газовых реакций. М.: Изд-во АН СССР, 1958.
6. **Льюис Б., Эльбе Г.** Горение, пламя и взрывы в газах. М.: Мир, 1968.
7. **Бретшнайдер С.** Свойства газов и жидкостей, инженерные методы расчета. М.; Л.: Химия, 1966.

*Поступила в редакцию 21/IV 2003 г.,  
в окончательном варианте — 1/X 2003 г.*