

УДК 541.124.7:518.5

КИНЕТИЧЕСКИЕ ПРОЯВЛЕНИЯ ПРОЦЕССА НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОГО ГОРЕНИЯ УГЛЕВОДОРОДОВ И ВОДОРОДА — ХОЛОДНЫЕ И ПРЕРЫВИСТЫЕ ПЛАМЕНА

А. А. Манташян

Институт химической физики НАН Армении, 375014 Ереван, Армения, adolph@ichph.sci.am

С единых позиций рассмотрены явления, сопровождающие вырожденно-разветвленные и сплошь разветвленные цепные реакции. В случае вырожденно-разветвленных цепных реакций к таким явлениям относятся отрицательный температурный коэффициент, холодные пламена и осцилляции, имеющие место при медленном горении углеводородов. Еще одно явление — прерывистые пламена — сопровождает сплошь разветвленную цепную реакцию низкотемпературного горения водорода при пониженном давлении в присутствии добавок SO_2 . Эти кинетические проявления цепных разветвленных процессов характеризуются многообразием элементарных реакций с участием промежуточных соединений и свободных радикалов различного строения. Кинетической особенностью цепных реакций обоих типов является одновременное участие активного центра, ответственного за разветвление цепей, в реакции разветвления и параллельно в реакции продолжения ординарной цепи.

Ключевые слова: медленное горение углеводородов, низкотемпературное пламя водорода, цепные реакции, холодные и прерывистые пламена, отрицательный температурный коэффициент.

DOI 10.15372/FGV20160201

ВВЕДЕНИЕ

Процессы медленного горения (окисления) углеводородов, а также низкотемпературного горения водорода являются цепными разветвленными реакциями, развитие которых определяется протеканием параллельных и последовательных элементарных реакций с участием свободных радикалов и атомов. Возможность осуществления этих сложных процессов при пониженной температуре обусловлена низкой энергией активации этих элементарных реакций. Как известно, медленное горение углеводородов протекает по вырожденно-разветвленному цепному механизму и характеризуется большим многообразием элементарных реакций с участием свободных радикалов сложного строения. С этими особенностями, очевидно, должны быть связаны кинетические проявления процессов окисления — медленного горения углеводородов, такие как отрицательный температурный коэффициент скорости реакции (ОТК), холодные пламена и термокинетические осцилляции. В разное время выдвигались разные толкования и рассматривались различные макрокинетические модели для объяснения природы этих явлений [1–7].

Следует отметить, что интерес к холодным пламенам, ОТК и осцилляциям и сейчас остается повышенным в связи с необходимостью учета их влияния на динамику, кинетику и механизм процессов окисления и горения углеводородов при осуществлении их на практике. Так, например, изучаются вопросы влияния гравитации на холодные пламена [8]; влияние ОТК на горение различных углеводородов [9]; влияние холодных пламен на самовоспламенение и время задержки воспламенения различных горючих смесей [10, 11], на горение суррогатных топлив [11, 12], на горение углеводородов в различных устройствах, машинах быстрого сжатия, включая горение в режиме НССИ [13–15]; влияние холодных пламен и осцилляций на возникновение стука в двигателях [16].

Практически во всех работах влияние того или другого явления на изучаемые процессы рассматриваются раздельно друг от друга. Между тем все они реализуются практически в одних и тех же условиях в узком интервале изменения параметров процесса — давления p и температуры T .

В отличие от вырожденно-разветвленных, сплошь разветвленные цепные реакции, в частности реакция окисления водорода, не проявляли каких-либо кинетических отклонений от за-

кономерностей, предсказываемых теорией. Однако они проявляются при низкотемпературном горении водорода в присутствии добавок SO_2 , а также при температуре и давлении, характеризующих область самовоспламенения водородокислородных смесей с добавкой SO_2 ($T = 450 \div 510$ °С, $p \leq 200$ Торр) при определенной скорости потока реагирующих газов. Непрерывное горение переходит в режим чередующихся последовательных вспышек определенной частоты и интенсивности, названный прерывистым пламенем [17–19]. Таким образом, и при медленном горении углеводородов, и при низкотемпературном горении водорода протекают цепные разветвленные реакции: в первом случае — вырожденно-разветвленные, во втором — сплошь разветвленные.

В настоящем обзоре обобщены результаты исследования явлений ОТК, холодных пламен и термокинетических осцилляций с помощью методик, позволяющих обнаружить свободные радикалы и наблюдать их кинетическое поведение в этих процессах.

На основе экспериментальных данных построена кинетическая модель, показывающая взаимосвязь наблюдаемых в опытах явлений — холодных пламен, ОТК и осцилляций.

Для изучения прерывистых пламен в случае сплошь разветвленной цепной реакции окисления водорода разработана специальная методика регистрации излучения, сопровождающего последовательные вспышки. Эта методика позволяет также изучать динамику развития единичной вспышки и получать информацию о влиянии добавок SO_2 на самовоспламенение водородокислородных смесей.

Результаты по обоим типам реакций рассмотрены с единых позиций, интерпретированы как кинетические особенности цепных разветвленных реакций, когда в определенных условиях имеет место конкуренция реакций, в которых ведущий разветвление активный центр одновременно вступает в реакцию продолжения ординарной цепи.

ХОЛОДНЫЕ ПЛАМЕНА И ОТРИЦАТЕЛЬНЫЙ ТЕМПЕРАТУРНЫЙ КОЭФФИЦИЕНТ СКОРОСТИ

Представления о природе холодных пламен (ХП) и явлении отрицательного температурного коэффициента реакций окисления углеводородов стали более обоснованными, когда

был создан кинетический метод вымораживания радикалов с последующей регистрацией этих активных центров методом электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) [20, 21]. Метод позволял обнаруживать свободные радикалы в сложных вырожденно-разветвленных цепных реакциях и изучать эти процессы и сопровождающие явления на уровне радикалов. Метод применялся для исследования свободно-радикальных цепных реакций в статических и проточных условиях. Небольшая доля реагирующих газов отбиралась из реактора через узкую щель и при низком давлении направлялась в узел вымораживания ($T = 77$ К), который находился в резонаторе спектрометра ЭПР. Непрерывная запись динамики накапливающихся в узле вымораживания радикалов в то же время отражала динамику образования и накопления этих активных центров в зоне реакции. Такой подход позволяет не только обнаружить и зарегистрировать спектры ЭПР радикалов, но и проследить и изучить кинетические закономерности процесса на уровне радикалов при различных условиях газофазного химического процесса.

Явления холодного пламени и отрицательного температурного коэффициента четко выражены при окислении углеводородов начиная с пропана и выше. Изучение ХП на уровне радикалов проводилось в работах [22–27], а ОТК — в [26]. Явление ОТК исследовалось в статических условиях, а для ХП была разработана методика стабилизации пламени в двухсекционном проточном реакторе с отдельно подогреваемыми и терморегулируемыми секциями цилиндрической формы из кварцевого стекла, соединенными последовательно через короткую узкую кварцевую трубку. Каждая секция была снабжена устройством для отбора проб и вымораживания радикалов, регистрируемых в дальнейшем методом ЭПР. Схема реактора приведена на рис. 1. Поток смеси реагирующих газов последовательно проходил через секции и откачивался вакуумным насосом. В первой секции при определенных скорости газового потока и температуре процесс окисления протекал в период индукции, и далее поток газов через узкую трубку поступал во вторую секцию, где возникало и стабилизировалось ХП. Пламя не проскакивало обратно в первую секцию, так как в трубке, соединяющей секции, линейные скорости газового потока превышали скорость распространения ХП.

Методика позволяла независимо менять температуру в зоне ХП при сохранении постоянной температуры в первой секции — в предпламенной зоне. Таким путем изучалось влияние температуры на развитие пламени. Очевидно, такое же влияние температуры должно быть в холоднопламенной вспышке в статических условиях, когда температура ХП повышается в ре-

зультате саморазогрева системы за счет тепловыделения.

Первый главный результат, полученный в двухсекционном реакторе, заключался в том, что при переходе из первой секции во вторую, из предпламенной зоны в зону холодного пламени, резко возрастает концентрация радикалов. Так, если в предпламенной зоне при $T = 330\text{ }^\circ\text{C}$ концентрация радикалов не превышала $3 \cdot 10^{12}\text{ см}^{-3}$, то в зоне ХП практически при той же температуре она достигала $2.3 \cdot 10^{14}\text{ см}^{-3}$ [22]. Столь резкий рост концентрации радикалов при выходе реакции из периода индукции ХП свидетельствует о быстро развивающейся цепной реакции. При этом спектр ЭПР радикалов в период индукции, т. е. в первой секции, где реакция протекала относительно медленно, полностью идентичен спектру ЭПР радикалов в зоне ХП и принадлежит алкилпероксидным радикалам (рис. 2). Этот результат показывает, что химическая природа процесса не изменилась, возросла только скорость реакции. Процесс перешел в русло быстрого развития, что характерно для цепных разветвленных реакций. Образно говоря, такое развитие процесса можно назвать взрывным, при дальнейшем развитии он может привести к быстрому, практически полному выгоранию реагентов. Однако в двухсекционном реакторе в стабилизиро-

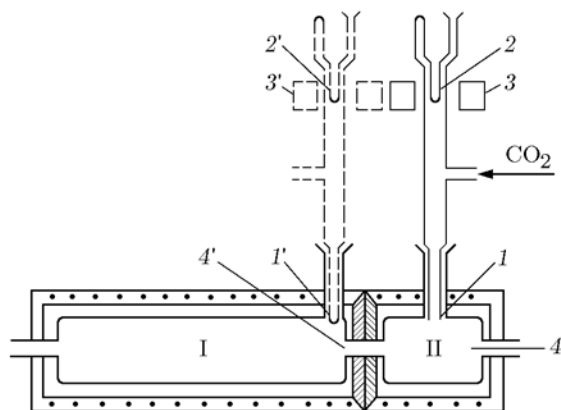


Рис. 1. Схема установки [23]:

I — предпламенная зона, II — зона стабилизированного холодного пламени; 1, 1' — диафрагма с щелью, 2, 2' — пальцеобразный отросток для вымораживания и накопления радикалов, 3, 3' — резонатор спектрометра ЭПР, 4, 4' — термопара

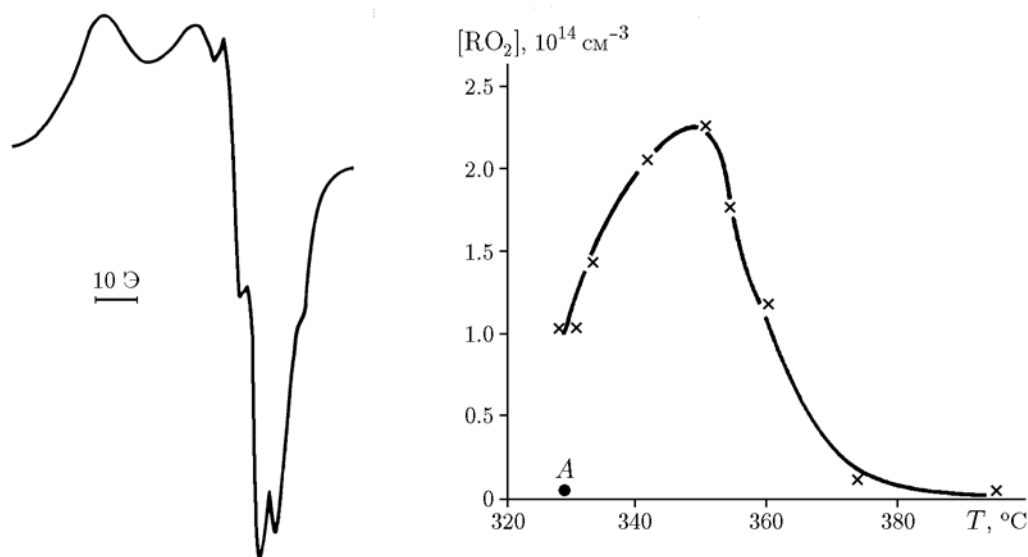


Рис. 2. Зависимость концентрации радикалов в зоне стабилизированного холодного пламени от температуры [23]:

точка А — концентрация радикалов в предпламенной зоне; слева на рисунке — спектр ЭПР пероксидных радикалов, зарегистрированный в предпламенной зоне и в стабилизированном холодном пламени

ванном пламени при данной температуре фиксируется определенная концентрация радикалов и процесс протекает в квазистационарном режиме.

Важно было установить, как меняется концентрация радикалов в стабилизированном ХП при повышении температуры во второй секции, т. е. при изменении температуры непосредственно в режиме развивающейся холоднопламенной реакции. Иначе говоря, необходимо было имитировать ситуацию в холоднопламенной вспышке, которая наблюдается в статических условиях осуществления окислительного процесса. Результаты измерения концентрации радикалов при различных температурах в зоне стабилизированного ХП приведены на рис. 2. Видно, что с повышением температуры концентрация радикалов растет и достигает максимума при $T = 350\text{ }^\circ\text{C}$. При дальнейшем повышении температуры концентрация радикалов уменьшается, как бы нарушается закон Аррениуса: вместо роста, скорость реакции при повышении температуры в диапазоне $T = 350 \div 380\text{ }^\circ\text{C}$ начинает уменьшаться и, как следствие, снижается концентрация радикалов.

Аналогичная зависимость наблюдается в стабилизированных холодных пламенах других углеводородов. На рис. 3 приведены зави-

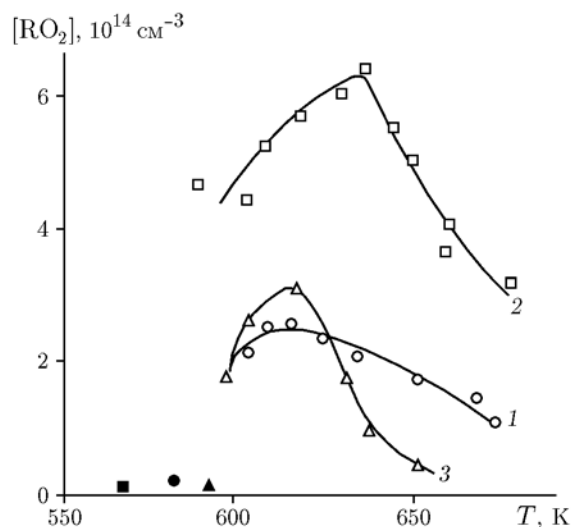


Рис. 3. Зависимость концентрации радикалов от температуры в стабилизированных холодных пламенах [27]:

1 — $\text{изо-C}_4\text{H}_{10} + \text{O}_2$ при $p = 280$ Торр, 2 — $\text{n-C}_4\text{H}_{10} + \text{O}_2$ при $p = 216$ Торр, 3 — $\text{C}_3\text{H}_8 + \text{O}_2$ при $p = 300$ Торр

симости концентрации радикалов от температуры в ХП бутанов, а также в стабилизированном ХП пропана. Таким образом, во всех случаях в некоторой области температуры ее повышение в режиме ХП при низкотемпературном горении углеводородов приводит к торможению процесса холоднопламенного окисления. Процесс переходит в область отрицательного влияния температуры на развитие химического превращения, где он замедляется и холодное пламя затухает. Процесс как бы возвращается в свое прежнее русло и продолжается опять в режиме медленного окисления.

Как известно, это явление — ОТК скорости реакции — наблюдается также в режиме медленного окисления того же пропана и других углеводородов. Установлению данного явления посвящено много работ [6, 7]. Н. Н. Семенов в своей известной монографии [28] писал: «Вообще надо отметить, что кинетика окисления всех газообразных углеводородов, кроме метана, далека еще от ясности. Мы думаем, что разобраться в механизме этих реакций не удастся, пока мы отчетливо не поймем явления отрицательного температурного коэффициента реакции окисления, присущего большинству углеводородов (за исключением метана и бензола)».

Исследование ОТК с применением кинетического метода вымораживания радикалов позволило конкретизировать представления о природе этого явления [29]. Были получены кинетические кривые накопления радикалов (рис. 4). С повышением температуры от 348 до $392\text{ }^\circ\text{C}$ (кинетические кривые 1–4) процесс замедляется. При дальнейшем повышении температуры процесс вновь ускоряется в диапазоне $T = 436 \div 480\text{ }^\circ\text{C}$. В соответствии с этими данными максимальная концентрация радикалов и максимальная скорость окислительного процесса меняются симбатно. Максимальная концентрация достигается в точке перегиба кинетической кривой накопления радикалов на охлажденной поверхности и определяется как производная по времени. Ее зависимость от температуры, построенная по этим данным наряду с данными по максимальной скорости реакции, измеренной по давлению в реакторе, приведена на рис. 5. Видно, что эти величины, действительно, меняются симбатно, отражая явление ОТК. Интересно отметить, что в то же время концентрация радикалов на начальных участках кинетических кривых (см.

рис. 4) во всем интервале температуры, в том числе и в области ОТК, меняется в соответствии с законом Аррениуса, т. е. возрастает с повышением температуры (см. рис. 5). Поскольку падение концентрации радикалов с ростом

температуры происходит не на начальной стадии реакции, а уже в разившемся процессе, оно, очевидно, обусловлено уменьшением скорости разветвления цепей в результате повышения температуры.

Принято считать, что разветвление цепей в вырожденно-разветвленных реакциях связано с превращением наиболее активных стабильных промежуточных продуктов реакции, сопровождаемым образованием свободных радикалов, которые обеспечивают дальнейшее размножение активных центров по ходу процесса. Такими активными промежуточными продуктами в реакциях окисления углеводородов являются альдегиды, в частности ацетальдегид, образующийся при окислении не только пропана, но и других углеводородов. Образующиеся из ацетальдегида радикалы CH_3CO далее могут обеспечивать разветвление цепей по схеме

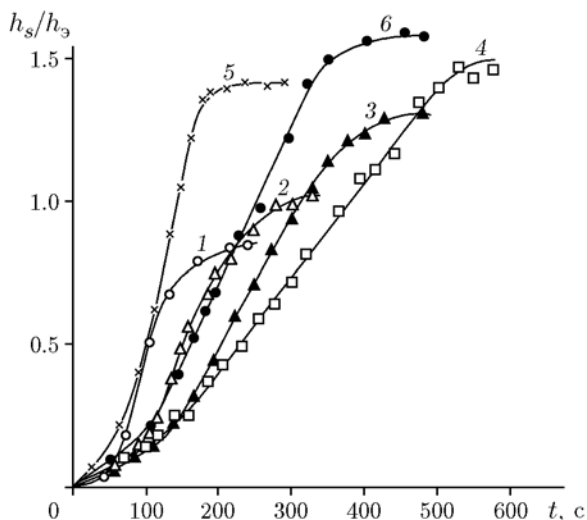


Рис. 4. Кинетика накопления радикалов, вымороженных из реакции окисления пропана ($\text{C}_3\text{H}_8 + \text{O}_2$) при $p = 250$ Торр [29]:
 1 — $T = 348$ °C, 2 — 364 °C, 3 — 375 °C, 4 — 392 °C, 5 — 480 °C, 6 — 436 °C; концентрация радикалов дана в относительных единицах h_s/h_0 — амплитуда сигнала радикалов к амплитуде сигнала эталона

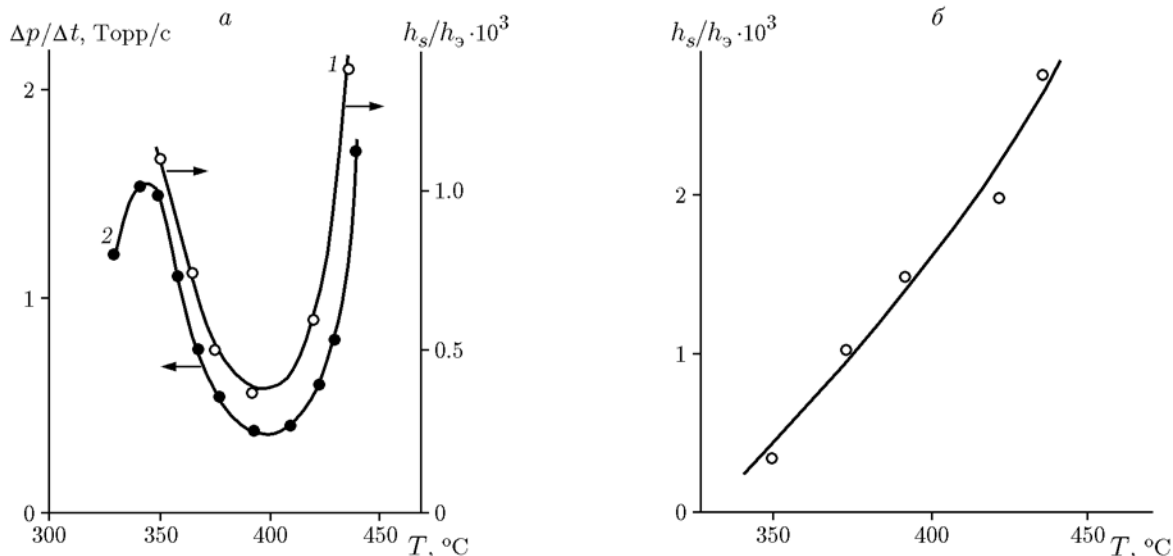
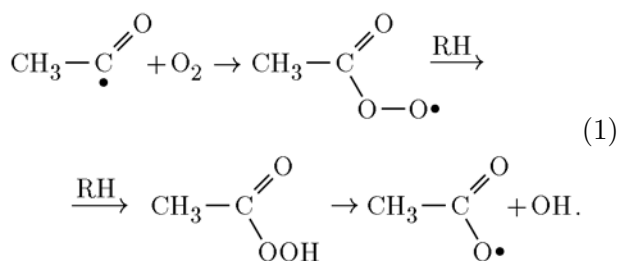
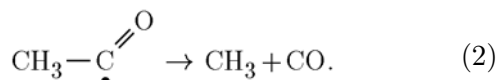


Рис. 5. Область отрицательного температурного коэффициента [20, 29]:
 а — зависимость максимальной концентрации радикалов (кривая 1) и максимальной скорости реакции (2) от температуры; б — зависимость концентрации радикалов от температуры, построенная по начальным участкам кинетических кривых накопления

В результате из одного активного центра CH_3CO образуются два активных радикала CH_3COO и OH и обеспечивается разветвление цепей. Такая модель рассмотрена во многих работах [7, 25, 28]. В то же время радикалы CH_3CO могут распадаться по реакции



Этот вариант при обсуждении в работах [24, 25] механизма окисления углеводородов также рассматривался как канал, приводящий к ОТК. Образовавшийся в результате реакции (2) радикал CH_3 может лишь продолжить развитие ординарных цепей, но не разветвлять цепи. Конкуренция путей превращения по каналам (1) и (2) с повышением температуры, очевидно, будет усиливаться, так как последняя обладает более высокой энергией активации [29, 30]. В результате конкуренции реакций (1) и (2) в определенной области температуры при ее повышении произойдет ослабление эффективности разветвления и процесс перейдет в область ОТК. При дальнейшем повышении температуры активность разветвления цепей вновь возрастет, теперь уже с участием другой реакции разветвления. Таковой может стать реакция распада перекиси водорода, также образующейся в окислительном процессе:



Образование H_2O_2 протекает эффективнее при повышенной температуре, поэтому реакция (3) станет основным источником, обеспечивающим разветвление цепей в области более высоких температур. Таким образом, при повышении температуры процесс превращения углеводородокислородной смеси выйдет из области ОТК и вновь будет следовать закону Аррениуса.

Относительно холоднотламенного окисления циклических (ароматических) углеводородов данных мало. В работе [31] были изучены феноменологические характеристики холоднотламенного окисления циклогексана. Более подробно ХП циклогексана исследованы в работах [32–36] в статических условиях при давлении циклогексана в реагирующей смеси ниже упругости паров при комнатной температуре ($p \leq 70$ Торр). Характерной особенностью этих пламен является их возникновение при более низкой температуре ($T \approx 220$ °С), чем ХП алканов и алкенов. ХП циклогексана характеризуются также относительно малым периодом задержки возникновения пламени [32–35]. Интенсивность вспышек ХП (разогрев — ΔT), частота последовательных вспышек и периоды их задержки меняются в зависимости от состава реагирующей смеси, давления и начальной температуры в реакторе.

На рис. 6 приведены типы вспышек ХП циклогексана, зарегистрированные при различных условиях. Температурная зависимость предельного давления холоднотламенных вспышек в смеси состава $\text{C}_6\text{H}_{12} : \text{O}_2 = 1 : 1$

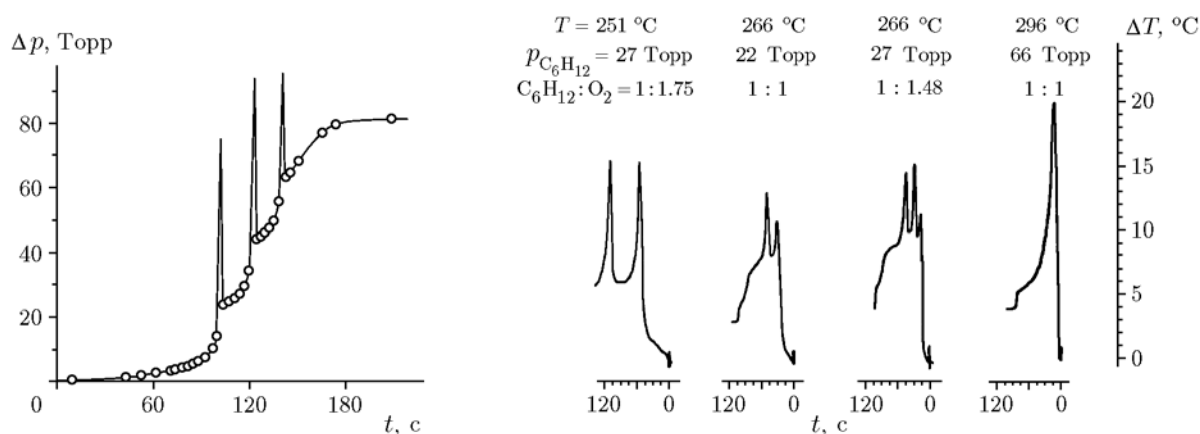


Рис. 6. Типы холоднотламенных вспышек циклогексана при различных температурах, составах и давлениях реагирующей смеси [33, 34]:

слева на рисунке — данные [7] холоднотламенного окисления пропана, $\text{RH} : \text{O}_2 = 1 : 2$, $p = 250$ Торр, $T_{\text{нач}} = 350$ °С

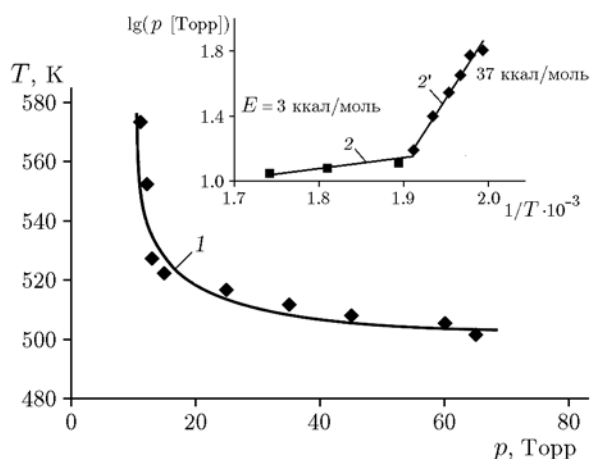


Рис. 7. Зависимость предельного давления возникновения холоднопламенных вспышек в смеси $C_6H_{12} : O_2 = 1 : 1$ [34] от температуры (кривая 1) и логарифмическая анаморфоза (кривые 2 и 2')

показана на рис. 7. Построенная по этим данным логарифмическая анаморфоза удовлетворяет двум прямым с различными наклонами. Переход наблюдается в интервале $T \approx 500 \div 530$ °С. В области низких температур энергия активации составляет $E = 37$ ккал/моль, а в области высоких температур $E = 3$ ккал/моль [34]. Примечательно, что интенсивность вспышек ХП с повышением температуры также возрастает и затем уменьшается примерно в этой же области температур. Данные по максимальному разогреву ΔT смеси $C_6H_{12} : O_2 = 1 : 1$ при общем давлении $p = 70$ Торр в условиях единичных вспышек ХП представлены на рис. 8 [32]. Установленные зависимости свидетельствуют о явлении ОТК, которое сопровож-

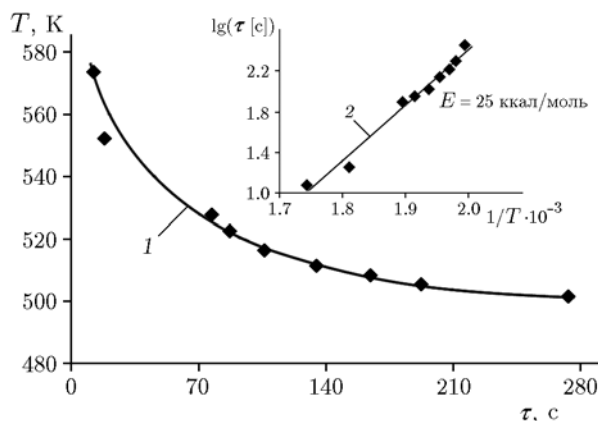


Рис. 9. Зависимость времени задержки холоднопламенной вспышки в смеси $C_6H_{12} : O_2 = 1 : 1$ ($p = 26$ Торр) [34] от температуры (кривая 1) и логарифмическая анаморфоза (линия 2)

дает окисление циклогексана в области ХП, как и в случае окисления нециклических углеводородов. Период задержки возникновения ХП в пламени циклогексана, как и период индукции окисления пропана (алифатического углеводорода), во всем интервале температуры описывается законом Аррениуса. Это иллюстрирует рис. 9. По данным работы [36] за разветвление цепей в реакции окисления циклогексана ответственны более активные, чем ацетальдегид, соединения. Поэтому холоднопламенное окисление циклогексана реализуется при более низкой температуре. Очевидно, ОТК в этом случае также имеет место в результате конкуренции двух типов реакций радикала: разветвление цепей и распад этого радикала с образованием нового, менее активного радикала, способно-

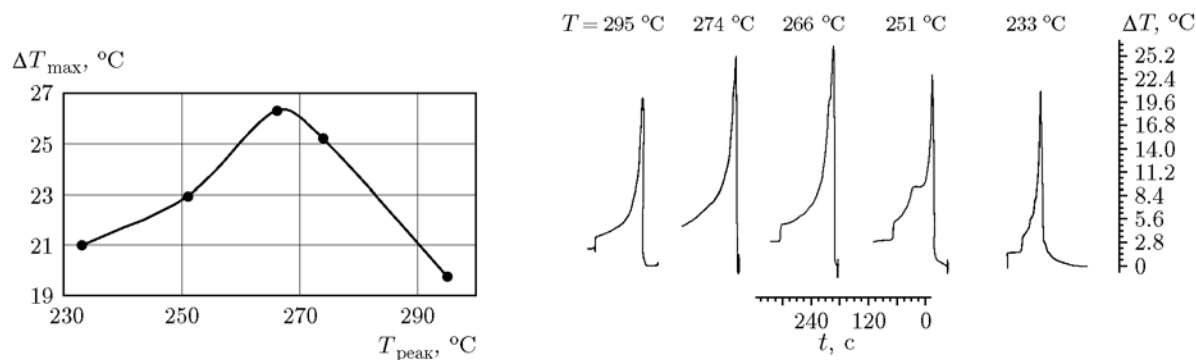


Рис. 8. Максимальный разогрев холоднопламенных вспышек при различных исходных температурах в реакторе [32]

го лишь продолжать, а не разветвлять цепи. В случае циклогексана таким соединением по данным [36] может быть пропионовый альдегид или другое соединение, более активное, чем ацетальдегид. Если образующийся из этого соединения радикал должен продолжать процесс разветвления цепей и обладает большей активностью, чем ацетильный радикал (в случае окисления пропана), то явления ХП и ОТК при окислении циклогексана, очевидно, могут возникать при более низкой температуре. Результаты исследования холоднопламенного окисления циклогексана показывают, что превращение циклогексана в этих условиях протекает с раскрытием кольца [35] и в продуктах реакции могут быть соединения повышенной активности.

Таким образом, явления ХП и ОТК сопровождают процессы окисления не только алканов и алкенов, но и циклических углеводородов и могут быть рассмотрены с единых позиций как явления, отражающие кинетику этих сложных радикально-цепных процессов.

Говоря о ХП и ОТК, нельзя обойти и другое явление — термокинетические осцилляции, наблюдаемые при окислении углеводородов в той же области параметров (p , T , состав реагирующей смеси). При исследовании стабилизированных пламен углеводородов в двухсекци-

онном реакторе было замечено, что в процессе установления режима стабилизированного ХП вначале наблюдаются колебания по температуре, которые затем затухают по мере установления режима стабилизированного пламени. Систематические исследования показали, что при незначительном изменении параметров (p , T , время контакта) процесс может протекать в стабильном колебательном режиме [37, 38]. Стабильные колебания могут быть гармоническими, синусоидальной формы и релаксационными (ангармоническими) [38]. Частота и амплитуда колебаний во всех случаях зависят от таких параметров процесса, как температура и время контакта τ . Этими параметрами в целом определяются как скорость и глубина химического превращения реагирующей смеси, так и кинетические характеристики процесса.

Виды колебаний и области протекания различных режимов окислительных процессов представлены на рис. 10. Видно, что по мере изменения температуры процесс из области медленной реакции переходит в области стабильных и затухающих осцилляций, а затем и стабилизированного ХП.

Закономерности и область параметров, в которой наблюдаются осцилляции, приводят к выводу об их взаимосвязи с явлением ХП,

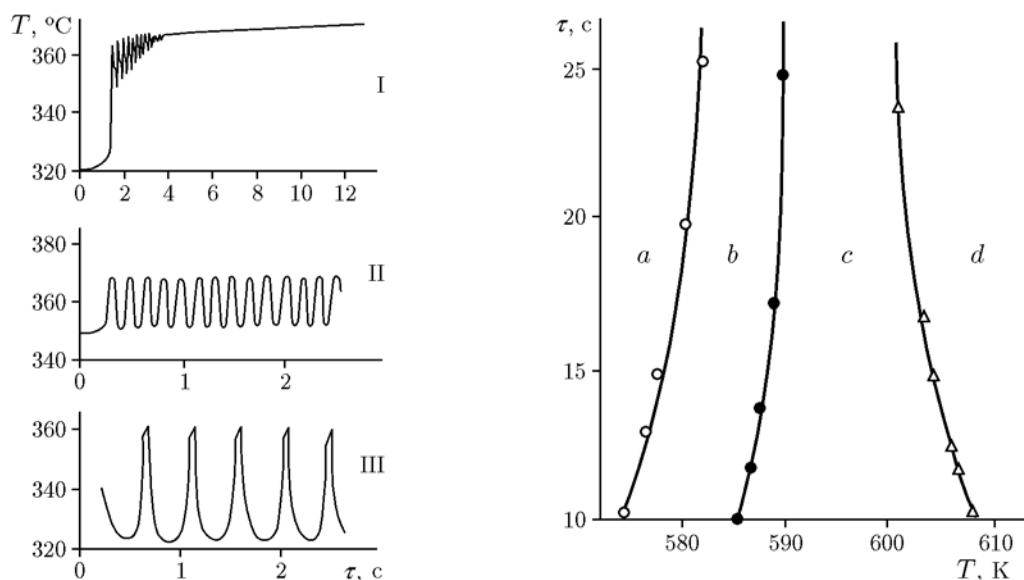


Рис. 10. Различные виды осцилляций в процессе окисления C_3H_8 [38]:

I — затухающие, II — гармонические, III — релаксационные; $T = 581 \div 586$ °C, $\tau = 12$ с; a — медленная реакция, b — стабильные осцилляции, c — затухающие осцилляции, d — стабилизированное холодное пламя, $p = 320$ Торр, $C_3H_8 : O_2 = 1 : 1$

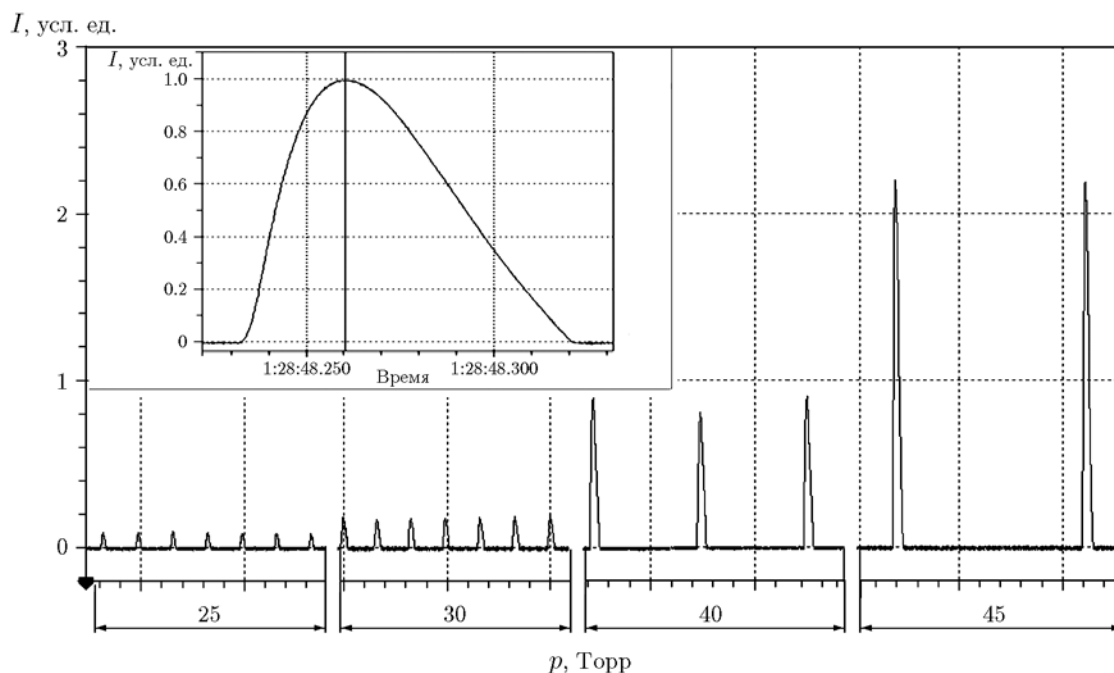


Рис. 11. Компьютерная фиксация световых вспышек — прерывистых пламен — при различных давлениях [18]:

на врезке — единичная вспышка в развернутом виде, время ее развития от начала до максимума излучения $\Delta\tau = 0.03$ с; $\text{H}_2 : \text{O}_2 : \text{SO}_2 : \text{N}_2 = 10 : 1 : 1 : 0.5$; $T = 470$ °С

и определяющую роль в этих режимах играет ОТК. Последним обусловлено торможение развивающейся с ускорением цепной реакции. В целом можно сказать, что все эти явления связаны с химизмом окислительного процесса и отражают кинетику сложной вырожденно-разветвленной цепной реакции. Рассмотренные цепные вырожденно-разветвленные реакции окисления углеводородов протекают с участием большого многообразия стабильных промежуточных продуктов и свободных радикалов различного строения. Аналогичные явления отсутствуют в сплошь разветвленных цепных реакциях, в частности в разветвленной реакции окисления водорода, где, в отличие от вырожденно-разветвленных реакций окисления углеводородов, развитие процесса и разветвление цепей происходят с участием более простых по строению активных центров — атомов и радикалов H, O и OH.

ПРЕРЫВИСТЫЕ ПЛАМЕНА

Как отмечалось выше, при осуществлении сплошь разветвленной цепной реакции окисления водорода в режиме низкотемпературного горения ($T = 450 \div 510$ °С, $p < 200$ Торр) в

присутствии добавок SO_2 наблюдается новое явление, получившее название «прерывистые пламена» [17–19]. Важно отметить, что процесс протекает с образованием элементарной серы, т. е. диоксид серы становится соучастником цепного процесса и в среде окисляющегося водорода сам выступает как окислитель, восстанавливаясь до элементарной серы. Естественно, в этом случае механизм общего цепного процесса осложняется. Теперь определенную роль должны играть элементарные реакции взаимодействия SO_2 с атомами и радикалами данной цепной реакции. В результате мы имеем сопряженный с цепной реакцией окисления водорода процесс восстановления серы из ее окисленной формы [39]. Феноменологические характеристики прерывистых пламен подробно описаны в [18, 19]. Для наглядности на рис. 11 представлены чередующиеся световые вспышки — прерывистые пламена [18, 19] при различных давлениях богатой водородом реагирующей смеси, содержащей добавки SO_2 ($\text{H}_2 : \text{O}_2 : \text{SO}_2 : \text{N}_2 = 10 : 1 : 1 : 0.5$ при $T = 470$ °С). На этом же рисунке показан единственный сигнал световой вспышки в развернутом виде. На рис. 12 приведены световые вспышки

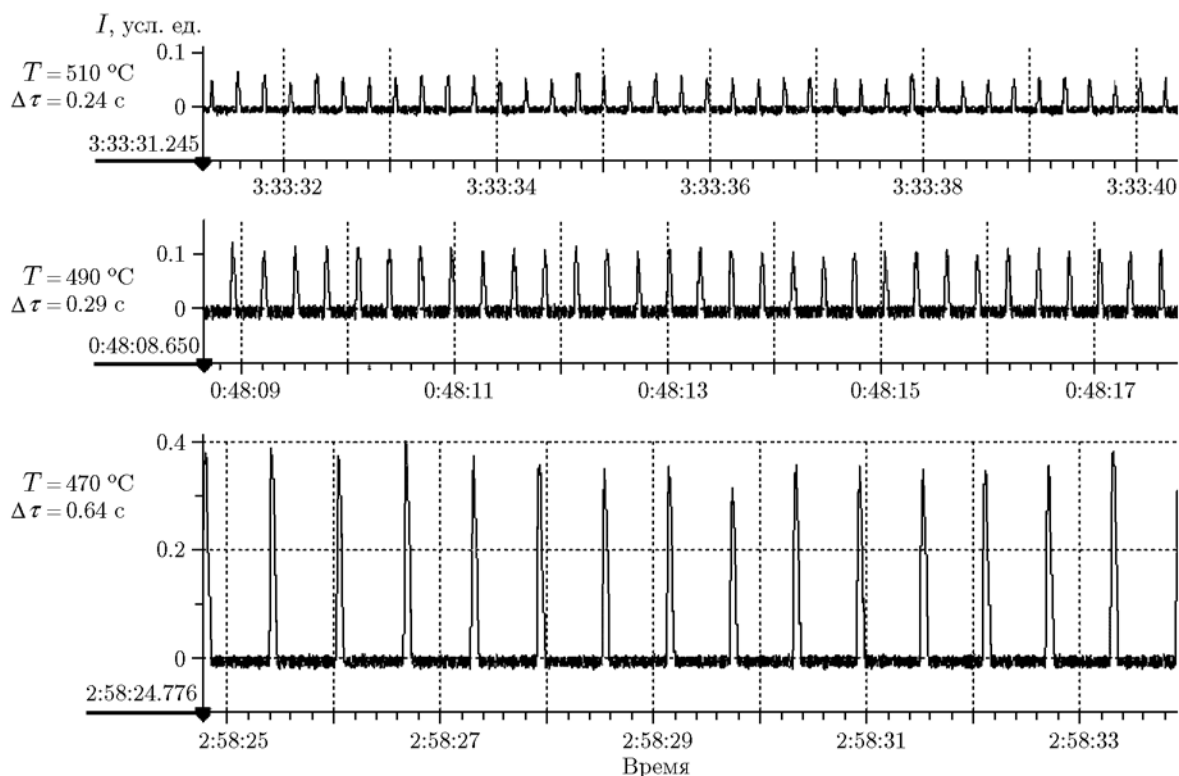
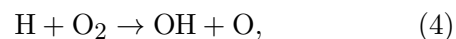


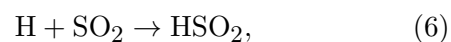
Рис. 12. Последовательные (с интервалом $\Delta\tau$) световые вспышки в режиме прерывистых пламен при различных температурах ($p = 30$ Торр, $\text{H}_2 : \text{O}_2 : \text{SO}_2 : \text{N}_2 = 10 : 1 : 1 : 0.5$) [19]

ки при различных температурах [19]. Данные работ [17–19] позволяют получить общее представление о феноменологических особенностях этих пламен. Отметим, что разработанная в [18, 19] методика компьютерной регистрации световых вспышек на основе единичной вспышки в развернутом виде позволяет судить о динамике процесса самовоспламенения водородокислородных смесей как в отсутствие, так и в присутствии добавок SO_2 . Интервал времени от начала появления излучения до достижения максимума его интенсивности на развернутом единичном сигнале ($\Delta\tau$) можно принять за время развития процесса самовоспламенения водородокислородной смеси. Эксперименты, выполненные в статических условиях путем напуска в заранее эвакуированный реактор водородокислородных смесей, содержащих и не содержащих добавки SO_2 ($\text{H}_2 : \text{O}_2 : \text{N}_2 = 10 : 1 : 1.5$ и $\text{H}_2 : \text{O}_2 : \text{SO}_2 : \text{N}_2 = 10 : 1 : 1 : 0.5$), показали, что присутствие SO_2 в реагирующей смеси не оказывает заметного влияния на самовоспламенение. Время развития процесса в этих двух случаях остается постоянным в пределах точно-

сти определения интервала времени от начала до достижения максимума на кривой сигнала излучения. Согласно теории сплошь разветвленных цепных реакций это время при низком давлении вблизи первого предела самовоспламенения, как и само предельное давление, обусловлено разностью скоростей разветвления и обрыва цепей на поверхности реактора. В данном случае это реакции

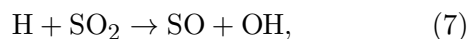


Как известно, скорость реакции обрыва цепей (5) может в определенной мере изменяться от опыта к опыту из-за изменения состояния стенок реактора, что (в пределах воспроизводимости) оказывает влияние на время развития процесса. Однако, если SO_2 ингибирует процесс, это означает, что реакция взаимодействия водорода с диоксидом серы



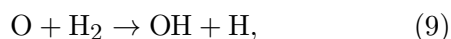
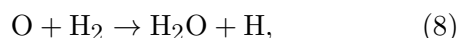
наряду с реакцией (5), является реакцией обрыва цепей, так как приводит к образованию малоактивного радикала HSO_2 .

Другой возможный канал взаимодействия водорода с диоксидом серы:



по сути, является реакцией продолжения цепи, а не обрыва и потому, как показано в [18], не должен влиять на время ее протекания.

Математический анализ кинетики процесса самовоспламенения водородокислородной смеси с учетом основных реакций продолжения цепей



а также реакции (7) и предполагаемой реакции продолжения цепей



приводит к одному и тому же результату [18, 19].

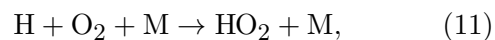
Действительно, решение системы дифференциальных уравнений по активным центрам в квазистационарном приближении в обоих случаях дает одно и то же дифференциальное уравнение по основному активному центру — атомам H , ответственным за разветвление цепей. Время развития цепного самовоспламенения также определяется одной и той же величиной $\varphi = 2K_1(\text{O}_2) - K_2$, которая, согласно теории цепных разветвленных реакций, задает развитие процесса по экспоненциальному закону $W = N \exp(\varphi t)$. Здесь K_1 и K_2 — константы скоростей реакций разветвления (4) и обрыва цепей (5) соответственно, $N = (W_0/\varphi)\Delta\tau$, где W_0 — скорость зарождения цепей, $\Delta\tau$ — время элементарного акта, ответственного за развитие цепей.

Относительно предполагаемых реакций (7) и (10) можно сказать, что их протекание, если основываться на термодинамических данных, должно быть связано с преодолением значительных энергетических барьеров. Обе реакции сильно эндотермические. К сожалению, достоверные кинетические данные по этим реакциям отсутствуют. В то же время факт образования элементарной серы свидетельствует о том, что без участия водорода сера не может

восстанавливаться из своих оксидов. Как установлено в работах [17–19], при пропускании через нагретый до температуры $470 \div 510$ °С реактор в смесях H_2 с SO_2 , не содержащих кислорода, элементарная сера не образуется. Следовательно, сера из SO_2 восстанавливается в результате реакций с участием атомарного водорода, генератором которого в данном случае является цепная реакция окисления водорода.

Рассматриваемая модель воспламенения водородокислородных смесей с участием реакций (7) и (10) в кинетическом аспекте отличается тем, что ведущий активный центр (атом водорода), ответственный за разветвление цепей, вступает в реакции продолжения цепей (7), (10) параллельно с реакцией (4). Такая необычная ситуация может привести к новым кинетическим проявлениям. Если в конкуренции этих элементарных актов реакции (7) и (10) будут сильно уступать реакции разветвления цепей (4), то реагирующая система (т. е. процессы самовоспламенения и низкотемпературного горения), очевидно, не сможет заметно измениться. Здесь для кинетического анализа интересной может оказаться ситуация, когда скорости этих элементарных актов будут соизмеримы.

Следует отметить, что в процессе цепного окисления водородокислородных смесей, не содержащих SO_2 , при низком давлении, в области параметров между верхним и нижним пределами самовоспламенения, атомы водорода реально могут реагировать только с кислородом, осуществляя разветвление цепей. Лишь вблизи верхнего предела по давлению, где тримолекулярная реакция обрыва цепей

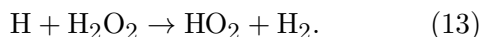


приводящая к образованию малоактивного радикала HO_2 , начинает протекать с заметной скоростью и возрастанием концентрации радикалов HO_2 , атомы водорода могут также реагировать с этими радикалами:

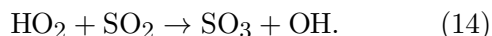


приводя к образованию более активных радикалов OH . Такое взаимодействие радикалов, называемое положительным взаимодействием цепей, активизирует процесс и оказывает влияние на положение верхнего предела [28], расширяя область самовоспламенения. Вблизи верхнего предела атомы водорода могут также реагировать с перекисью водорода, которая образуется в реакциях взаимодействия радикалов

HO₂ друг с другом и с молекулярным водородом. Однако эта реакция вновь приведет к образованию малоактивного радикала HO₂:



Выше верхнего предела по давлению реакция (11) играет доминирующую роль. В этом случае реакции радикалов HO₂, требующие высокой энергии активации, становятся основными реакциями развития цепного процесса, и поэтому окислительный процесс переходит в медленное русло. Можно заметить, что в этой области параметров p , T реакция медленного окисления водорода ускоряется при добавлении SO₂ в реагирующую смесь [30]. Радикалы HO₂ одновременно реагируют с SO₂, окисляя его в SO₃ с образованием активного радикала OH:



В результате процесс медленного окисления водорода в определенной мере активизируется. Такое же активизирующее воздействие SO₂ наблюдается и в реакциях медленного окисления углеводородов [39].

В области низкотемпературного горения водорода добавки SO₂ не оказывают ни активизирующего, ни замедляющего воздействия. Этот факт свидетельствует о том, что активный центр, реагируя с SO₂, образует новый активный центр, и в результате развитие цепи продолжается. В этом случае время процесса не меняется и по-прежнему определяется реакцией разветвления цепей (4). Вместе с тем превращение SO₂ в элементарную серу означает, что часть водорода окисляется связанным в SO₂ кислородом. При этом процесс должен протекать с участием тех же радикалов и атомов, что и окисление водорода в отсутствие добавок SO₂. Следовательно, превращение SO₂ в среде окисляющегося водорода (основной реакции окисления водорода) связано с дополнительным расходом не только водорода, но, очевидно, и кислорода, т. е. исходных реагентов основного цепного процесса. В результате превращение SO₂ в сопряженном цепном процессе может повлиять на условия воспламенения.

В работах [18, 19] объяснение природы прерывистых пламен основано на приведенных выше соображениях с учетом динамических параметров процесса — скорости поступления и прохождения реагирующей смеси через нагретый реактор (время контакта). Дополнительный расход кислорода может уменьшить его

концентрацию в реагирующей смеси до значения, ниже предельно необходимого для реализации самовоспламенения.

По мере вытеснения прореагировавшей газовой смеси из реактора и пополнения свежей смесью концентрация кислорода в реакторе будет возрастать, и по достижении критического содержания вновь произойдет взрыв. Промежуток времени между взрывами-вспышками, естественно, должен определяться скоростью подачи реагирующей смеси в реактор. Иначе говоря, частота вспышек определяется скоростью поступления и прохождения реагирующего газового потока через реактор, т. е. временем контакта. В пользу такой интерпретации прерывистых пламен свидетельствуют данные работ [17–19]. Для наглядности на рис. 12 приведены результаты, показывающие влияние температуры на частоту вспышек.

Говоря в целом, при всех значениях p и T с уменьшением времени контакта τ , т. е. с повышением скорости газового потока через реактор, возрастает частота вспышек. При замедлении скорости потока ниже определенного значения ($\tau = 3 \div 4$ с в зависимости от p и T) концентрация кислорода в реакторе в результате его расхода может уменьшиться ниже предельной и процесс будет протекать без периодических вспышек [17–19].

Таким образом, исследование кинетики реакции превращения богатых водородом смесей, содержащих добавки SO₂, позволило выявить новое явление, сопровождающее в данном случае уже сплошь разветвленную цепную реакцию. Это явление наблюдается в условиях, когда реализуется сопряженный процесс радикально-цепного превращения SO₂ в среде сплошь разветвленной реакции. В этом случае кинетической особенностью цепного процесса является также то, что согласно сделанным выше предположениям активный центр, ответственный за разветвление цепей, одновременно может параллельно вступать в реакцию продолжения цепей.

Этот вопрос вообще не рассматривался в рамках формализованной модели цепных разветвленных реакций. Обсуждаемые явления, сопровождающие цепные разветвленные реакции, не могли быть изначально предсказаны общей теорией цепных реакций. Основные закономерности и своеобразие этих самоускоряющихся процессов химического превращения получены на основе формализованной принци-

пиальной модели, учитывающей лишь основные стадии процесса — зарождение, разветвление и гибель активных центров. Интегрирование дифференциального уравнения, отражающего динамику этих процессов при данном подходе, приводит к известной экспоненциальной зависимости скорости реакции от времени: $W = N \exp(\varphi t)$. Эта принципиально важная характеристика процесса, полученная на основе формализованной модели, естественно, не может отражать и предсказывать кинетические проявления, обусловленные многообразием возможных элементарных реакций с участием промежуточных продуктов и свободных радикалов различного строения.

ВЫВОДЫ

Наблюдаемые кинетические проявления вырожденно-разветвленных цепных реакций могут быть обусловлены протеканием множества разнообразных элементарных реакций с участием соединений и радикалов различного строения. По определению, в теории цепных реакций вырожденное разветвление связано с возникновением свободных радикалов в результате превращения стабильных, но более активных, чем исходные реагенты, промежуточных соединений — продуктов реакции. Принято считать, что промежуточный продукт, например альдегид, реагирует с исходным кислородом с образованием двух радикалов, каждый из которых, в свою очередь, реагирует с исходными реагентами, образуя продукт и новый радикал. Таким образом обеспечивается размножение и развитие цепей. Между тем установлено, что вырожденное разветвление также может быть сложным процессом, в котором конкурируют элементарные реакции, приводящие в конечном счете к реализации разветвлений. Как следует из обсуждаемого выше примера окисления пропана, разветвление цепей в данном случае может осуществляться в результате ряда элементарных актов ацетильного радикала, образующегося из промежуточного продукта реакции — ацетальдегида. Ацетильный радикал, ответственный за дальнейшее развитие разветвления, может реагировать параллельно по двум направлениям: с образованием гидроперекиси ацетила, которая далее распадается, образуя два радикала (разветвление цепи), и с образованием менее активного радикала, не способного реализовать процесс разветв-

ления, а обеспечивающего только продолжение ординарных цепей.

Говоря в целом, если радикал, ответственный за разветвление цепей, одновременно может реагировать по двум каналам:

R → разветвление цепей,

R → продолжение цепей,

то конкуренция этих двух каналов в определенных условиях приведет к подавлению разветвления, т. е. к торможению цепного процесса в целом. Такое может наблюдаться, в частности, в результате повышения температуры, если энергия активации второго канала выше энергии активации первого. Такой конкретный случай, приводящий к явлению отрицательного температурного коэффициента, рассмотрен выше на примерах медленного горения углеводородов.

Наблюдаемые в экспериментах кинетические проявления вызваны тем, что в вырожденно-разветвленных цепных реакциях свободный радикал сложного строения, ответственный за реализацию разветвлений, одновременно реагирует по другому пути, не приводящему к разветвлению. Сплошь разветвленная цепная реакция окисления водорода при низком давлении вблизи нижнего предела самовоспламенения не имеет никаких отклонений в силу того, что она реализуется с участием простых по строению активных центров — атомов H, O и радикалов OH. В этом случае ведущий активный центр, атом водорода, не будучи свободным радикалом сложного строения, естественно, не может распадаться и таким путем конкурировать с основной реакцией разветвления. В режиме низкотемпературного пламени при низком давлении в реагирующей водородокислородной смеси, как мы видели, нет промежуточных соединений, с которыми могли бы реагировать атомы водорода. Такая возможность появляется при добавлении SO₂ в реагирующую смесь, атомы водорода вступают с SO₂ в реакцию продолжения, а не только разветвления цепей. В результате конкуренции этих реакций появляются прерывистые пламена. Вероятно, и добавки других соединений могут аналогичным образом привести к таким же кинетическим проявлениям.

Общим обстоятельством как в случае вырожденно-разветвленных, так и сплошь раз-

ветвленных реакций является то, что активный центр, ответственный за разветвление цепей, может параллельно вступать в реакцию просто продолжения ординарной цепи.

Явления, сопровождающие вырожденно-разветвленные цепные реакции, устанавливались по мере развития экспериментального исследования кинетики и механизма этих сложных процессов. Изучение природы обнаруженных явлений представляет интерес не только с точки зрения теории химического превращения, но и преследует практические цели: стимулирование и управление процессами горения различных топлив на практике.

ЛИТЕРАТУРА

1. **Davy H.** Some new experiments and observations on the combustion of gaseous mixtures, with an account of a method of preserving a continued light in mixtures of inflammable gases and air without flame // *Philos. Trans. Roy. Soc. Lond.* — 1817. — V. 107. — P. 77–86.
2. **Newitt D. M., Thornes L. S.** The oxidation of propane. The products of the slow oxidation at atmospheric and reduced pressures // *J. Chem. Soc.* — 1937. — P. 1656.
3. **Knox J. H., Norrish R. G. W.** Cool flame phenomena in the oxidation of ethane // *Trans. Faraday Soc.* — 1954. — V. 50. — P. 928–933.
4. **Fish R. A.** The cool flames of hydrocarbons // *Angev. Chem. Intern. Ed. Eng.* — 1968. — V. 7, N 1. — P. 45–60.
5. **Yang C. H., Gray B. F.** Slow oxidation of hydrocarbons and cool flames // *J. Phys. Chem.* — 1969. — V. 73, N 10. — P. 3395–3406.
6. **Griffiths J. F.** Negative temperature-coefficient of reaction rate during hydrocarbon oxidation // *J. Chem. Soc. D.* — 1969. — N 9. — P. 483b–484.
7. **Штерн В. Я.** Механизм окисления углеводородов в газовой фазе. — М.: Изд-во АН СССР, 1960.
8. **Pearlman H.** Multiple cool flames in static, unstirred reactors under reduced-gravity and terrestrial conditions // *Combust. Flame.* — 2007. — V. 148. — P. 208–284.
9. **Lenhert D. B., Miller D. L., Cernansky N. P., Ovens K. G.** The oxidation of gasoline surrogate in the negative temperature coefficient region // *Combust. Flame.* — 2009. — V. 156. — P. 549–564.
10. **Vanhove G., Petit G., Minetnyi R.** Experimental Study of the kinetic interactions in the low-temperature autoignition of hydrocarbon binary mixture and surrogate fuel // *Combust. Flame.* — 2006. — V. 145, N 4. — P. 521–532.
11. **Pitz W. J., Mueller Ch.** Recent progress in the development of diesel surrogate fuels // *Prog. Energy Combust. Sci.* — 2011. — V. 37, N 3. — P. 330–350.
12. **Herbient O., Pitz W. J., Westbrook Ch.** Detailed chemical kinetic mechanism for the oxidation of biodiesel fuels blend surrogate // *Combust. Flame.* — 2010. — V. 157. — P. 893–908.
13. **Mittal G., Sung C.-J.** Autoignition of methylcyclohexane at elevated pressures // *Combust. Flame.* — 2009. — V. 156. — P. 1852–1855.
14. **Zhang Yu, Boehman A. L.** Oxidation of 1-butanol and mixture of *n*-heptan/1-butanol in motored engine // *Combust. Flame.* — 2010. — V. 157. — P. 1816–1824.
15. **Saxena S., Bedoya I. D.** Fundamental Phenomena affecting low temperature combustion and HCCI engines, high load limits and strategies for extending these limits // *Prog. Energy Combust. Sci.* — 2013. — V. 39, N 5. — P. 457–488.
16. **Pitz W. J., Westbrook Ch.** Chemical kinetics of the high pressure oxidation of *n*-butane and its relation to engine knock // *Combust. Flame.* — 1986. — V. 63. — P. 113–133.
17. **Манташян А. А., Микаелян А. Ж.** Стабильные и пульсирующие низкотемпературные цепные пламена водорода в присутствии SO₂ // *Хим. журн. Армении.* — 2006. — Т. 59, № 2. — С. 8–17.
18. **Манташян А. А., Макарян Э. М., Аветисян А. М., Арутюнян А. А., Геворкян Г. М.** Влияние SO₂ на цепную реакцию окисления водорода. «Прерывистые пламена» // *Физика горения и взрыва.* — 2014. — Т. 50, № 1. — С. 3–12.
19. **Манташян А. А., Макарян Э. М., Аветисян А. М., Арутюнян А. А., Геворкян Г. М.** Особенности низкотемпературного горения водородокислородных смесей, содержащих SO₂. «Прерывистые пламена» // *Хим. журн. Армении.* — 2014. — Т. 67, № 1. — С. 1–17.
20. **Манташян А. А., Налбандян А. Б.** Новые пути изучения газофазных реакций методом электронного парамагнитного резонанса // *Журн. физ. химии.* — 1972. — Т. 46. — С. 3030.
21. **Налбандян А. Б., Манташян А. А.** Элементарные процессы в медленных газофазных реакциях. — Ереван: Изд-во АН АрмССР, 1975.
22. **Гукасян П. С., Манташян А. А., Саядян Р. А.** Обнаружение высоких концентраций радикалов в зоне холодного пламени в реакции окисления пропана // *Физика горения и взрыва.* — 1976. — Т. 12, № 5. — С. 789–792.
23. **Манташян А. А., Гукасян П. С.** Температурная зависимость концентрации радикалов в реакциях холоднопламенного окисления пропана // *Докл. АН СССР.* — 1977. — Т. 234, № 2. — С. 379–382.
24. **Mantashyan A. A., Gookasyan P. S., Sayadyan R. H.** Mechanism of cool flame propane oxidation // *React. Kinet. Catal. Lett.* — 1979. — V. 11, N 3. — P. 225–228.

25. **Mantashyan A. A.** Cool flame and oscillations in hydrocarbon oxidation // Twenty Fifth Symposium (Intern.) on Combustion. — Pittsburgh: Combust. Inst., 1994. — P. 927–932.
26. **Симонян Т. Р., Манташян А. А.** Исследование разогревов при холоднопламенном окислении бутанов // Физика горения и взрыва. — 1979. — Т. 15, № 2. — С. 165–166.
27. **Simonyan T. R., Mantashyan A. A.** ESR studies on stabilized cool flame of propylene // React. Kinet. Catal. Lett. — 1981. — V. 17, N 3-4. — P. 319–322.
28. **Семенов Н. Н.** О некоторых проблемах химической кинетики и реакционной способности. — М.: Изд-во АН СССР, 1958.
29. **Манташян А. А., Григорян Г. Л., Саакян А. С., Налбандян А. Б.** Отрицательный температурный коэффициент скорости реакции окисления пропана // Докл АН СССР. — 1972. — Т. 204, № 6. — С. 1392–1394.
30. **Baulch D. L., Cobos C. J., Cox R. A., et al.** Evaluated kinetic data for combustion modeling supplement I // J. Phys. Chem. Ref. Data. — 1994. — V. 23. — P. 847.
31. **Bonner V. H., Tipper C. F. H.** Cool-flame combustion of hydrocarbons // Tenth Symposium (Intern.) on Combustion. — Pittsburgh: Combust. Inst., 1965. — P. 145–150.
32. **Манташян А. А., Шагинян Ш. Э.** Холоднопламенное окисление циклогексана. Параметрические характеристики // Хим. журн. Армении. — 2007. — Т. 60, № 4. — С. 843–852.
33. **Манташян А. А., Шагинян Ш. Э.** Феноменологические характеристики холоднопламенного окисления циклогексана // Физика горения и взрыва. — 2008. — Т. 44, № 1. — С. 26–28.
34. **Манташян А. А., Шагинян Ш. Э.** Температурная зависимость пределов по давлению и периодов индукции холодных пламен циклогексана // Хим. журн. Армении. — 2007. — Т. 60, № 5. — С. 906–912.
35. **Шагинян Ш. Э., Манташян А. А.** Кинетические особенности холоднопламенного окисления циклогексана // Хим. журн. Армении. — 2008. — Т. 61, № 2. — С. 167–178.
36. **Шагинян Ш. Э.** Влияние добавок ацетальдегида и пропионового альдегида на холодные пламена циклогексана // Хим. журн. Армении. — 2008. — Т. 61, № 2. — С. 145–152.
37. **Бернатосян С. Г., Манташян А. А.** Осцилляционное окисление пропана в проточном реакторе // Арм. хим. журн. — 1983. — Т. 36, № 1. — С. 34–40.
38. **Mantashyan A. A., Bernatosyan S. G., Simonyan T. R.** Cool flame oscillations in hydrocarbon oxidation // Oxidation Commun. — 1983. — V. 5, N 1-2. — P. 207–223.
39. **Манташян А. А.** Сопряженные процессы химического превращения диоксида серы под воздействием цепных газофазных реакций // Журн. физ. химии. — 2015. — Т. 89, № 1. — С. 43–49.

*Поступила в редакцию 4/III 2015 г.,
в окончательном варианте — 14/VII 2015 г.*