

## ИНГИБИРОВАНИЕ РАЗЛИЧНЫХ РЕЖИМОВ ГОРЕНИЯ ВОДОРОДА В ВОЗДУХЕ ПРОПИЛЕНОМ И ИЗОПРОПИЛОВЫМ СПИРТОМ

В. В. Азатян, А. А. Борисов\*, А. Г. Мержанов, В. И. Калачев,  
В. В. Масалова, А. Е. Маилков\*, К. Я. Трошин\*

Институт структурной макрокинетики и проблем материаловедения РАН, 142432 Черноголовка  
azatyan@ism.ac.ru

\*Институт химической физики РАН им. Н. Н. Семенова, 119991 Москва

Изучено влияние малых добавок пропилена и изопропилового спирта на скорость распространения пламени водородовоздушных смесей в преддетонационном режиме, на переход дефлаграции в детонацию и на интенсивность горения. Показано, что различие эффективности воздействия этих присадок на горение определяется, прежде всего, их способностью обрывать реакционные цепи. Расходование присадок в пламени водорода происходит практически только в результате их реакций с активными промежуточными продуктами горения  $H_2$ , в которых эти частицы заменяются малоактивными радикалами.

Ключевые слова: ингибирование, обрыв цепей, разветвление, детонация, дефлаграция, саморазогрев, цепно-тепловой взрыв.

### ВВЕДЕНИЕ

Возрастающее ускорение саморазогрева реакционной системы, вызванное повышением температуры, и лавинное размножение активных промежуточных продуктов являются, как известно, двумя различными по своей природе факторами, определяющими процессы горения (см., например, [1–3]). Первый из этих факторов в отсутствие цепной лавины вызывает тепловое ускорение химической реакции и тепловое горение. Цепная же лавина является причиной разветвленно-цепного воспламенения и горения. Существенное различие этих факторов обуславливает также различие вызванных ими закономерностей процесса. За исключением области крайне низких давлений, цепное горение сопровождается значительным саморазогревом реагирующего газа. Поэтому в подавляющем большинстве систем самоускорение реакции в ходе горения происходит под воздействием одновременно цепной лавины и повышения температуры. Соответственно, особенности неизотермического цепного горения отличаются от закономерностей как «чисто теплового», так и изотермического цепного горения [4]. Выяснение и учет вклада каждого из указанных ускоряющих факторов является важной проблемой

теории и практики процессов горения.

Одной из особенностей процессов цепного горения, отличающей их от процессов «чисто теплового» горения, является чувствительность к специфическому воздействию определенного типа малых присадок, влияющих на конкуренцию процессов разветвления и обрыва реакционных цепей. Благодаря этой особенности можно изучить роль цепной лавины в различных режимах горения при наличии и в отсутствие саморазогрева, используя специфическое действие присадок с заданными химическими свойствами, обусловленными определенными функциональными группами в их молекуле [4, 5].

В настоящей работе для изучения роли цепной лавины в различных режимах горения водорода в условиях сильного саморазогрева реагирующей смеси в качестве малых добавок, обрывающих реакционные цепи, выбраны пропилен и пары изопропанола.

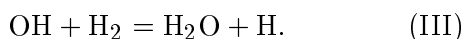
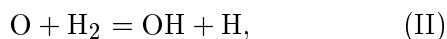
### ПОСТАНОВКА ЗАДАЧИ

Как известно, торможение цепного процесса, вызванное обрывом реакционных цепей при участии молекул примеси, называется ингибированием [3, 6–8]. Изучение влияния пропилена и изопропанола на горение позволяет выдвинуть на первый план рассмотрения роль цепной лавины, поскольку эти вещества, способные по-разному влиять на конкуренцию про-

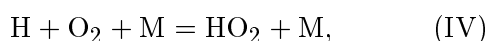
Работа выполнена при поддержке Фонда Президиума РАН (программа «Фундаментальные основы энергетических технологий») и Российского фонда фундаментальных исследований (номер проекта 02-03-32993).

цессов разветвления и обрыва реакционных цепей, вместе с тем имеют почти одинаковые характеристики горения. А именно: у  $C_3H_6$  и *изо*- $C_3H_7OH$  практически одинаковые теплоты сгорания ( $2058 \pm 15$  кДж/моль) [3, 9, 10] и скорости распространения пламени в воздухе ( $50 \pm 1$  см/с), очень близки значения нижних и верхних концентрационных пределов распространения пламени, равные соответственно ( $2,2 \pm 0,2$ ) и ( $10,5 \pm 0,5$ ) % для пропилена, ( $2,1 \pm 0,2$ ) и ( $12,8 \pm 0,8$ ) % для изопропанола [3, 10]. Одним и тем же является также число молей  $O_2$ , расходуемых на моль горючего при окислении до  $CO_2$  и  $H_2O$ . Вместе с тем  $C_3H_6$  и *изо*- $C_3H_7OH$  реагируют с атомарным водородом по разными элементарным каналам и с различными скоростями. В работе [5] с целью выявления связи между наблюдаемыми макроскопическими закономерностями горения и реакционной способностью молекул добавки изучалось влияние пропилена и изопропанола на горение водорода в замкнутом реакторе. При этом рассматривалась лишь интенсивность горения в замкнутом реакторе. В настоящей статье влияние добавок двух указанных соединений на горение водородовоздушных смесей изучалось в разных замкнутых реакторах с целью выяснения роли их геометрии, а также в открытой трубе в преддетонационном режиме распространения пламени.

Как известно [1, 3], в процессе горения  $H_2$  размножение свободных валентностей осуществляется по реакциям



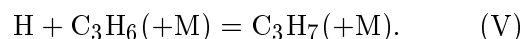
В эквимольной и более богатых водородом смесях с воздухом скорость реакции (I) фактически равна скорости разветвления цепей. Гомогенный обрыв цепей происходит в основном вследствие реакции



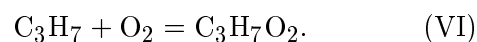
в результате которой атомарный водород заменяется радикалом  $HO_2$ , несравненно менее способным развивать цепи. В смесях, бедных водородом, роль гибели атомов  $O$  и радикалов  $OH$  становится существенной. Но стадия

(I) остается основной реакцией, определяющей скорость разветвления.

В присутствии примесей пропилена атомы  $H$  наряду с реакцией (I) реагируют также с пропиленом, молекула которого, благодаря наличию в ней  $\pi$ -связи, способна почти без энергетического барьера присоединить к себе атомарный водород:



Здесь  $M$  — третья частица, отбирающая избыток энергии у образующегося радикала  $C_3H_7$ . За стадией (V) следует быстрая реакция алкильного радикала:



Получившийся радикал  $C_3H_7O_2$  в основном изомеризуется с последующим распадом:



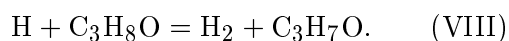
приводящим к образованию малоактивного радикала  $HO_2$  и к регенерации исходного ингибитора [8, 11–13].

Образование радикалов  $HO_2$  в реакции алкильного радикала с  $O_2$  было зарегистрировано по его спектру ЛМР (лазерный магнитный резонанс) непосредственно в пламени при ингибировании горения водорода углеводородом [8, 13]. В этом эксперименте, благодаря комбинированию методов ЛМР и ЭПР (электронный парамагнитный резонанс) с кинетической струевой установкой, впервые в зоне горения были обнаружены радикалы  $HO_2$  и установлено, что введение небольшого количества углеводорода ( $RH$ ) в стационарное пламя водорода сопровождается снижением интенсивности горения, падением концентраций атомов  $H$ ,  $O$  и радикалов  $OH$ , регистрируемых по спектрам ЭПР. Вместе с тем наблюдалось резкое повышение концентрации радикалов  $HO_2$ , регистрируемых по спектрам ЛМР. Рост концентрации радикалов  $HO_2$  при одновременном снижении концентраций  $H$ ,  $O$  и  $OH$  и падении интенсивности горения служит прямым показателем протекания реакций (V)–(VII), тормозящих горение  $H_2$ . Таким образом, реакция (V), приводящая к замене свободных атомов  $H$  на  $C_3H_7$ , является начальным актом обрыва цепей и, значит, ингибирования. Реакции атомов  $O$  и радикалов  $OH$  с пропиленом также приводят к обрыву цепей. Но роль этих реакций гораздо меньше в силу больших значений констант скоростей реакций (II) и (III).

При атмосферном давлении, благодаря большой частоте тройных столкновений, реакция (V) протекает по второму кинетическому порядку. Приведенные в литературе значения константы ее скорости существенно различаются между собой: от  $1,3 \cdot 10^{13} \exp(-820/T) \text{ см}^3 \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$  [14] до  $4,6 \cdot 10^{14} \exp(-2568/T) \text{ см}^3 \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$  [15]. Однако из сравнения даже наименьшего из этих значений с константой скорости стадии (I), равной  $1,8 \times 10^{14} \exp(-8350/T) \text{ см}^3 \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$  [16, 17], следует, что при наличии в водородовоздушной смеси уже десятых долей процента пропилена реакция (V) эффективно конкурирует с реакцией разветвления. В смесях  $\text{H}_2$  с воздухом, бедных водородом, увеличивается доля атомарного кислорода и гидроксильных радикалов, вступающих в реакцию с пропиленом, что также приводит к обрыву цепей. При этом в этих реакциях также важную роль играет наличие  $\pi$ -связи.

Рассмотрим теперь различие механизмов обрыва цепей при участии  $\text{C}_3\text{H}_6$  и *изо*- $\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$ .

В отличие от реакции (V) реакция атомов H с изопропанолом, в молекуле которого нет  $\pi$ -связи, протекает по пути отрыва атома водорода с образованием  $\text{H}_2$ :



Замена атомарного водорода малоактивным радикалом  $\text{C}_3\text{H}_7\text{O}$  означает обрыв цепей и в этом случае. Однако поскольку эта реакция представляет собой отрыв атома H с разрывом  $\sigma$ -связи, значительно более прочной, чем  $\pi$ -связь, то для ее протекания требуется преодоление существенно большего энергетического барьера ( $\cong 33 \text{ кДж/моль}$ ) [11], чем в реакции (V). Поэтому при одинаковых количествах добавок  $\text{C}_3\text{H}_6$  и паров *изо*- $\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$  реакция (VIII) протекает значительно медленнее реакции (V). Помимо различия реакций пропилен и изопропанол с атомарным водородом, разными являются также механизмы окисления органических радикалов, образующихся в первичном акте ингибирования. Это также сказывается в различии их влияния на горение  $\text{H}_2$ .

В отличие от пропильных радикалов радикалы  $\text{C}_3\text{H}_7\text{O}$ , образующиеся в реакции (VIII), в силу наличия в них атома O реагируют по механизму, не приводящему к образованию  $\pi$ -связи из-за реакции энолизации, как это известно из органической химии.

Таким образом, из различия реакций двух рассматриваемых присадок с активными промежуточными частицами и механизмов окисления образующихся радикалов следует, что пропилен по ингибирующей способности превосходит изопропиловый спирт. Поскольку основные характеристики горения пропилен и пропанол, как было сказано выше, практически одинаковы, то единственным фактором, определяющим различную эффективность их воздействия на горение водорода, является различие их способности обрывать реакционные цепи. Таким образом, указанное различие должно служить дополнительным показателем определяющей роли конкуренции разветвления и обрыва цепей в развившемся процессе горения.

## МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

При изучении влияния присадок на интенсивность горения реакцию проводили в двух замкнутых цилиндрических реакторах разной геометрии. Объем первого реактора составлял  $3142 \text{ см}^3$  (диаметр 12,6 см, высота 25,2 см), второго реактора —  $785 \text{ см}^3$  (диаметр и высота 10 см). В большинстве опытов разными были составы смесей, а также процедура их составления. В первом реакторе рабочие смеси составляли в самом реакторе по парциальным давлениям компонентов. Компоненты напускались в реактор в следующей последовательности: малая добавка, водород, воздух. В ряде опытов перед напуском водорода в реактор вводилась заранее приготовленная смесь добавки с водородом определенного состава. Смесь зажигалась искрой с энергией 0,94 Дж спустя некоторое время после заполнения реактора. За время выдержки смеси в реакторе (20 мин) достигалось полное перемешивание ее компонентов. Давление регистрировали с помощью пьезокварцевого датчика, сигнал с которого проходил через усилитель и регистрировался на запоминающем осциллографе С9-8 с временем дискретизации 2 мкс. После каждого опыта реактор откачивали до давления  $\cong 2 \text{ Па}$ . Хемилюминесценция пламени в диапазоне длин волн  $300 \div 600 \text{ нм}$  регистрировалась на осциллографе с использованием фотоэлектронного умножителя ФЭУ-39. Регистрация давления и хемилюминесценции начиналась синхронно с моментом инициирования горения. В экспериментах с использованием второго реактора стехиометрическая смесь водорода с воздухом гото-