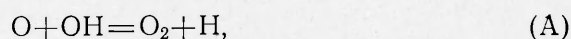


РОЛЬ КВАДРАТИЧНОГО ОБРЫВА ЦЕПЕЙ ПРИ ГОРЕНИИ ОКСИ УГЛЕРОДА

*В. В. Азатян, Е. И. Динабург, А. Н. Иванова,
М. А. Наморадзе*

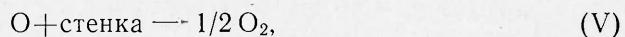
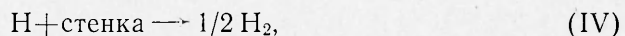
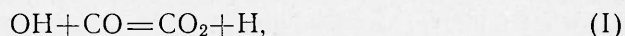
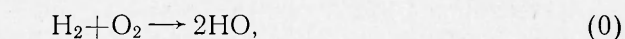
Реакция горения смесей СО и О₂ в присутствии малых примесей водородсодержащих соединений — характерный пример цепных процессов с редко разветвляющимися длинными цепями [1, 2]. Наличие больших концентраций атомарного кислорода [3, 4] и гидроксильных радикалов [5, 6] в пламенах этих смесей указывает на то, что нельзя априори пренебрегать реакцией



являющейся квадратичным обрывом цепей. Константа скорости этой реакции лишь немного меньше числа двойных столкновений [7—9].

В настоящей работе изучается роль реакции (А) в процессе горения СО. Рассматриваются также условия воспламенения при наличии квадратичного обрыва цепей типа реакции (А). С целью существенно упрощения реагирующей системы рассматривается область низких давлений. При давлениях, близких к первому пределу воспламенения, роль тримолекулярных реакций незначительна. В непосредственной близости первого предела незначительна также роль саморазогрева [10].

Известно [1—3], что водородсодержащие соединения промотируют горение СО. При температурах, достаточно превышающих температуру мыса полуострова воспламенения, в непосредственной близости первого предела окисление СО в присутствии, например, Н₂ описывается следующими основными стадиями [1]:



При рассмотрении процесса внутри полуострова воспламенения в настоящей работе в схему реакции была введена также стадия (А), являющаяся обратной реакцией стадии (II).

Реакции, обратные стадиям (I) и (III), протекают с энергиями активации, равными 25 и 8 ккал/моль соответственно. Причем во второй из них оба реагента являются активными центрами, концентрации которых значительно меньше концентраций исходных веществ практически во всем течении процесса. Поэтому при температурах, не превышающих, скажем, 1200 К роль реакций (—I)¹ и (—III) становится заметной лишь на самых конечных стадиях процесса при глубоких выгораниях, когда исходные вещества в основном израсходованы. Но и здесь роль реакций (—I) и (—III) невелика, так как в этих стадиях число активных центров не изменяется (заметим, что поскольку атомарный кислород — би-

¹ Знак минус перед номером соответствует обратному направлению реакции.

радикал, то в реакциях (III) и значит (—III) число свободных валентностей не меняется).

При помощи ЭВМ решалась система кинетических уравнений, соответствующая приведенному выше механизму горения. Обозначив концентрации компонентов реакции (H), (O), (OH), (O₂), (H₂), (CO) через $n_1, n_2, n_3, n_4, n_5, n_6$ соответственно, можно записать следующую систему уравнений:

$$\begin{aligned} dn_1/dt &= k_1 n_3 n_6 - k_2 n_1 n_4 + k_3 n_2 n_5 - k_4 n_1 + k_6 n_3 n_5 + k_A n_2 n_3, \\ dn_2/dt &= k_2 n_1 n_4 - k_3 n_2 n_5 - k_A n_2 n_3 - k_5 n_2, \\ dn_3/dt &= 2k_0 n_4 n_5 - k_1 n_3 n_6 + k_2 n_1 n_4 + k_3 n_2 n_5 - k_6 n_3 n_5 - k_A n_2 n_3, \\ dn_4/dt &= -k_0 n_4 n_5 - k_2 n_1 n_4 + k_A n_2 n_3 + 1/2 k_5 n_2, \\ dn_5/dt &= -k_0 n_4 n_5 - k_3 n_2 n_5 - k_6 n_3 n_5 + 1/2 k_4 n_1, \\ dn_6/dt &= -k_1 n_3 n_6. \end{aligned}$$

Индексы констант скорости соответствуют номерам реакций. Рассматривалось течение реакции в диффузионной области обрыва цепей при различных начальных концентрациях исходных компонентов смеси $2\text{CO} + \text{O}_2 + 2\% \text{H}_2$ и при давлениях, близких к первому пределу воспламенения в диффузионной области обрыва цепей (между 5 и 10 торр).

Использовались следующие величины констант скорости [7—9] (в $\text{см}^3/(\text{молек} \cdot \text{с})$): $k_1 = 0,65 \cdot 10^{-12} \exp(-810/RT)$, $k_2 = 2,56 \cdot 10^{-10} \cdot \exp(-16600/RT)$, $k_3 = 0,6 \cdot 10^{-10} \exp(-10400/RT)$, $k_{-2} = 0,9 \cdot 10^{-10} \cdot \exp(-1000/RT)$, $k_6 = 0,37 \cdot 10^{-10} \exp(-5240/RT)$.

Приводимой в литературе [8, 9] константе скорости гомогенной реакции соответствует период индукции воспламенения смеси $2\text{CO} + \text{O}_2 + 2\% \text{H}_2$, намного превышающей период индукции, наблюдаемый на опыте. С другой стороны, зарождение может происходить не только по гомогенной реакции (0), но — также гетерогенно [11]. Очевидно, что это увеличивает эффективную скорость зарождения цепей. Для определения эффективной величины k_0 в настоящей работе использовалась экспериментальная величина периода индукции. Периоды индукции воспламенения, полученные путем решения системы кинетических уравнений, оказываются близкими к наблюдаемым на опыте ($T = 853 \text{ K}$), если считать, что $k_0 = 10^{-19} \text{ см}^3/(\text{молек} \cdot \text{с})$. Эта величина и использовалась в расчетах.

Величины k_4 и k_5 рассчитывались по известной [2, 11] формуле

$$k_{\text{гет}} = 23,2/d^2 \cdot D^0 \cdot 780/p \cdot (T/273)^{1,6}, \quad (1)$$

где D^0 — коэффициент диффузии активного центра при температуре 273 K и давлении 760 торр; p — давление, торр; T — температура, (K); d — диаметр цилиндрического реакционного сосуда. Используемые при расчете k_4 и k_5 значения D_H и D_O равны 1,0 и 0,3 $\text{см}^2/\text{с}$ соответственно [1], $d = 5,2 \text{ см}$.

Процесс рассматривался при 853 K. Счет на ЭВМ проводился по неявной разностной схеме с шагом, обеспечивающим точность 1%.

Для количественного изучения роли квадратичного обрыва цепей система кинетических уравнений решалась с учетом, а также без учета реакции (A) при одинаковых начальных условиях процесса. Сопоставление результатов счета в этих случаях показывает, что при начальном давлении, превышающем первый предел на 1,5%, максимальная величина (H) (концентрация атомов H), рассчитанная без учета реакции (A), почти в полтора раза больше, чем в случае учета этой реакции. Это означает, что в указанных условиях реакция (A) играет зна-

чительную роль (рис. 1). При увеличении давления расхождения между значениями $(H)_{max}$, рассчитанными с учетом и без учета реакции (А), резко увеличивается, что указывает на увеличение роли квадратичного обрыва. Таким образом, из этих данных следует, что пренебрежение реакцией (А) в механизме горения СО даже при давлениях, превышающих первый предел лишь на несколько процентов, приведет к заметному искажению результатов.

В ранее выполненных работах по изучению кинетики горения СО в присутствии водородсодержащих соединений [5, 12], так же как и по изучению кинетики горения водорода [13—15], реакция (А) не учитывалась. Очевидно, что многие выводы о кинетических закономерностях указанных процессов, сделанные без учета реакции (А), должны быть пересмотрены ввиду существенной роли этой реакции.

В работах [1, 11, 13] реакция (А) не учитывалась, в частности, при определении пределов самовоспламенения. Поскольку, таким образом, рассматривались линейные кинетические уравнения, то, по существу, предел определялся как условие, при котором перестают существовать устойчивые решения этих кинетических уравнений. В ряде работ (например, [15—17]) предел самовоспламенения также определяется как условие перехода устойчивых решений в неустойчивые (слияние седловой особой точки с точкой устойчивого узла на соответствующей фазовой плоскости).

Приведенный ниже анализ системы кинетических уравнений процесса показывает, что вследствие наличия квадратичного обрыва цепей по реакции (А) решения системы кинетических уравнений в изотермических условиях устойчивы относительно начальных концентраций исходных веществ (даже в том случае, если бы эти исходные реагенты не расходовались). Вместе с тем, однако, эта система уравнений описывает два качественно различных режима изотермического процесса. Действительно, если концентрации исходных веществ считать постоянными, то в системе уравнений относительно концентраций активных центров Н, О и ОН при наличии реакции (А) всегда существует положительная стационарная точка, определяемая равенствами:

$$\begin{aligned} n_3^c &= \frac{n_2^c [k_5 + 2k_3(H_2)] + \omega_0}{k_6(H_2)}, \\ n_1^c &= \frac{2k_3 n_2^c(H_2) + \omega_0}{k_2}. \end{aligned} \quad (2)$$

В этих выражениях n_2^c есть положительный корень квадратного уравнения

$$n_2^2 \frac{k_A k_4 [k_5 + 2k_3(H_2)]}{k_6(H_2)} - n_2 \left\{ [k_3(H_2) + k_5] \varphi - \frac{k_A \omega_0 k_4}{k_6(H_2)} \right\} - k_2(O_2) \omega_0 = 0, \quad (3)$$

где

$$\omega_0 = 2k_0(H_2)(O_2); \quad \varphi = 2 \{ k_2 k_3(H_2)(O_2) / [k_3(H_2) + k_5] \} - k_4.$$

При наличии реакции (А) всегда существует положительный корень квадратного уравнения (3).

Из (3) следует, что при отсутствии реакции (А)

$$n_2 = - \{ k_2(O_2) \omega_0 / \varphi [k_3(H_2) + k_5] \},$$

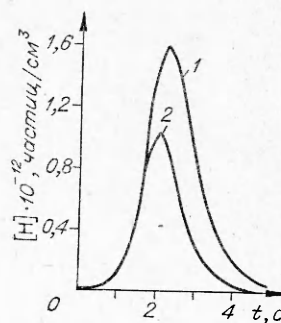


Рис. 1. Кинетические кривые накопления атомов Н в смеси $2CO + O_2 + 2\% H_2$ при $p_0/p_1 = 1,015$ без учета (1) и с учетом (2) реакции (—II).

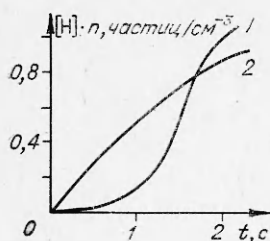


Рис. 2. Кинетические кривые накопления атомов Н при $p_0=6,9$ торр, $n=10^{-12}$ (1) и при $p_0=6,8$ торр, $n=5 \cdot 10^{-11}$ (2).

и в этом случае условие $\varphi > 0$ означает отсутствие положительной стационарной точки и неограниченность решений.

При наличии реакции квадратичного обрыва (А) можно, используя критерий Раусса — Гурвица, показать, что стационарная точка устойчива независимо от знака φ и что неограниченно растущих решений нет.

Следует отметить, что, хотя условие $\varphi > 0$ при этом и не приводит к неустойчивости решений, оно определяет режим прогрессирующего самоускорения реакции, так как условие $\varphi > 0$ соответствует экспоненциальному росту количества активных частиц на некотором начальном этапе процесса.

Как показано в приложении к данной статье, при учете расходования исходных веществ решения системы устойчивы как при наличии, так и в отсутствие реакции квадратичного обрыва. Из устойчивости решений системы уравнений следует, что если определить самовоспламенение, как состояние реагирующей системы, которому соответствует неустойчивое решение, то в данном случае воспламенение не должно было иметь места. Однако протекание реакции с прогрессирующим самоускорением, приводящим к большим скоростям, и сопровождающимся хемилюминесценцией, воспринимается именно как самовоспламенение и фактически является им. Такой режим должен коренным образом отличаться от медленного течения процесса, при котором нет прогрессирующего самоускорения.

В настоящей работе для изучения кинетических особенностей различных режимов реакции и, в частности, резкости перехода, между этими режимами при изменении начальных условий реагирующей смеси, система уравнений, соответствующая реакциям (0)—(VI) и (А), решалась на ЭВМ при различных начальных давлениях смеси.

Как видно из рис. 2, с ростом начального давления смеси в начальном этапе процесса (p_0) увеличивается скорость накопления атомов Н, а также их максимальная концентрация. Причем до $p_0=6,8$ торр кривые с самого начала вогнутостью направлены вниз, т. е. с самого начала процесса накопление активных центров цепей происходит с замедлением. Если же $p_0 > 6,8$ торр, то в начальных участках кинетической кривой $(H) = f(t)$ появляется вогнутость, направленная вверх, что указывает на ускоряющееся накопление активных центров. Поскольку скорость цепного процесса в целом в начале реакции практически пропорциональна концентрации активных центров, то ускоряющееся накопление последних означает прогрессирующее ускорение цепного процесса ($d^2w/dt^2 > 0$).

Для изучения резкости перехода из одного режима в другой, аналогично работе [18], рассмотрим зависимость максимальной концентрации активных центров, например атомов Н, от начального давления смеси. Эта зависимость, построенная по максимумам кинетических кривых $(H) = f(t)$, представлена на рис. 3. Видно, что переход от одного режима в другой происходит очень резко, т. е. в узком интервале начальных давлений. Значение p_0 , соответствующее «излому», точнее минимальному радиусу кривизны на кривой $(H)_{\max} = F(p_0)$, совпадает с тем значением p_0 , при котором осуществляется переход от кинетической кривой с вогнутостью вниз к кривой с вогнутостью вверх (см. рис. 2). Это p_0 с точностью счета (1,0%) соответствует условию

$$\varphi = 2k_2(O_2) \{k_3(H_2) / [k_3(H_2) + k_5]\} - k_4 = 0, \quad (4),$$

т. е. равенству кинетических коэффициентов разветвления и линейного

обрыва цепей в рассмотренном процессе горения СО. Поскольку разность этих кинетических коэффициентов равна фактору разветвления цепей, то, согласно выражению (4), при наличии стадии (А) условием перехода от одного режима в другой является нулевое значение этого фактора ($\phi=0$).

Как видно из рис. 3, переход из одного режима в другой должен происходить резко. Вывод о резкости этого перехода подтверждается экспериментом. На рис. 4 представлены результаты экспериментального изучения хемилюминесценции при 923 К с использованием методики, описанной в работах [2, 19, 20]. Реакция проводилась в цилиндрическом сосуде диаметром 5,2 см. Поверхность реакционного сосуда покрывалась окисью магния, что обеспечило обрыв цепей в диффузионной области [21]. Видно, что при увеличении начального давления смеси в узком интервале происходит резкое изменение интенсивности хемилюминесценции: изменение начального давления вблизи точки перехода всего на 1÷2% приводит к изменению интенсивности хемилюминесценции в десятки раз (см. также [10]). Резко меняются также скорость и характер давления смеси по ходу реакции.

С увеличением содержания H_2 резкость перехода увеличивается. Однако даже при малых содержаниях H_2 (близких к 1%) в рассматриваемом интервале температур переход достаточно резкий и воспринимается как четкий предел воспламенения. Как показано в работах [10, 22], вблизи предела воспламенения саморазогрев смеси практически не имеет места. Увеличение резкости перехода с ростом содержания H_2 следует объяснить в значительной мере тем, что при этом увеличивается эффективная константа скорости разветвления

$$k_{3\phi\phi} = k_2 \cdot k_3 (H_2) / [k_3 (H_2) + k_5].$$

Таким образом, несмотря на устойчивость решений, система кинетических уравнений дает два качественно различных режима изотермического цепного процесса. Причем, как и в случае, рассмотренном в [18], благодаря большой скорости разветвления режим прогрессирующего автоускорения есть, по существу, самовоспламенение. Условием перехода от одного режима в другой является нулевое значение фактора разветвления ϕ , подобно тому, как это имеет место без учета квадратичного обрыва цепей.

Из изложенного очевидно также, что переход устойчивых решений кинетических уравнений к неустойчивым не является необходимым условием границы между двумя качественно различными режимами реакции.

Отметим, что путем поиска условий перехода от устойчивых к неустойчивым решениям в ряде работ рассчитывался предел изотермического воспламенения водорода. Во всех этих работах, однако, пренебрегали не только расходом исходных веществ, но также реакцией (А). Между тем при ее учете как было показано выше, независимо от

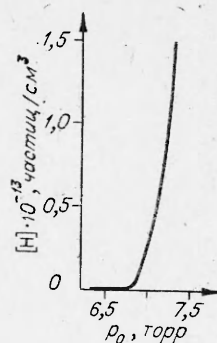
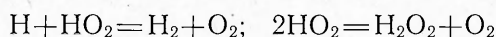


Рис. 3. Зависимость максимальной концентрации атомов Н от начального давления.



Рис. 4. Зависимость максимальной интенсивности хемилюминесценции от начального давления при молярных долях H_2 , равных: 1 — 0,05 (по данным работы [12]); 2 — 0,03; 3 — 0,02.

константы скорости решения оказываются только устойчивыми. Это значит, что в случае более полной схемы авторы указанных работ пришли бы только к выводу об отсутствии воспламенения. Отметим также, что в отличие от реакции (А) в случае реакций квадратичного обрыва типа



при пренебрежении расходом исходных веществ неустойчивые решения существуют.

Приложение

Приведенный ниже качественный анализ поведения траекторий системы кинетических уравнений процесса показывает, что все эти траектории устойчивы по начальным данным в физической области $((\text{H}_2)_{t=0} \neq 0)$.

Из приведенной выше системы кинетических уравнений легко получить следующие уравнения:

$$n_1 + 2n_5 + 2n_6 - 2n_2 - n_3 - 4n_4 = \text{const}, \quad (5)$$

$$d/dt \cdot (n_1 + 2n_2 + n_3 + 2n_4) = -k_4 n_1 - k_5 n_2, \quad (6)$$

$$d/dt \cdot (n_1 + n_2 + n_5 + n_6) = -k_4/2 \cdot n_1 - k_5 n_2 - k_0 n_4 n_5 - k_3 n_2 n_5, \quad (7)$$

$$d/dt \cdot (n_1 + n_3 + 2n_5) = -2k_6 n_3 n_5, \quad (8)$$

$$dn_6/dt = -k_1 n_3 n_6. \quad (9)$$

Из этих уравнений следует интегрируемость в интервале $(0, \infty)$ всех скоростей реакций, а значит, и выход на стационарную точку любой траектории системы.

Все стационарные точки расположены на одной из трех граней положительного октанта в фазовом пространстве концентраций:

$$\begin{aligned} \pi_1 &= \{n_1=0, n_2=0, n_3=0, n_4=0\}, \\ \pi_2 &= \{n_1=0, n_2=0, n_3=0, n_5=0\}; \quad \pi_3 = \{n_1=0, n_2=0, n_5=0, n_6=0\}. \end{aligned} \quad (10)$$

Для доказательства устойчивости траекторий системы по начальным данным достаточно доказать устойчивость каждой стационарной точки, к которой сходятся траектории системы уравнений.

Рассмотрим точки грани π_1 . Из соотношения (6) следует, что если начальная точка лежит в δ -окрестности π_1 , т. е. если

$$n_1(0) + 2n_2(0) + n_3(0) + 2n_4(0) < \delta, \quad (11)$$

то

$$\int_0^{\infty} k_4 n_1 dt < \delta, \quad \int_0^{\infty} k_5 n_2 dt < \delta. \quad (12)$$

Так как вследствие (4) $n_4(t) < \delta/2$, то

$$\int_0^{\infty} k_2 n_1 n_4 dt < \frac{k_2}{2k_4} \delta^2. \quad (13)$$

Интегрируя уравнение для n_1 с учетом (11) — (13), получаем:

$$\int_0^{\infty} k_A n_2 n_3 dt + \int_0^{\infty} k_3 n_3 n_5 dt + \int_0^{\infty} k_1 n_3 n_6 dt + \int_0^{\infty} k_6 n_3 n_5 dt < \varepsilon(\delta), \quad (14)$$

где

$$\varepsilon(\delta) = 2\delta + k_2/2k_4 \cdot \delta^2.$$

Далее, интегрируя уравнение для n_4 с использованием (13) и (14), получаем

$$\int_0^{\infty} k_0 n_4 n_5 dt < \frac{k_2 \delta^2}{2k_4} + 4\delta = \varepsilon_1(\delta). \quad (15)$$

Эти соотношения дают возможность произвести оценки

$$|n_5 - n_5(0)| < \varepsilon_2(\delta) \quad \text{и} \quad |n_6 - n_6(0)| < \varepsilon_2(\delta),$$

где

$$\varepsilon_2(\delta) = \varepsilon(\delta) + \varepsilon_1(\delta) + 2\delta,$$

что совместно с

$$n_1 + 2n_2 + n_3 + 2n_4 < \delta$$

означает устойчивость стационарной точки на π_1 .

Таким же путем проводится доказательство устойчивости стационарных точек на π_3 , если воспользоваться соотношением (7).

Стационарные точки, лежащие внутри на грани π_2 , оказываются неустойчивыми. Однако ни одна траектория системы к ним не сходится. Действительно, из соотношения (8) следует

$$n_1 + n_3 + 2n_5 = [n_1(0) + n_3(0) + 2n_5(0)] \exp\left(-\int_0^\infty 2k_6 n_3 \frac{n_5}{n_1 + n_3 + 2n_5} dt\right), \quad (16)$$

откуда в силу

$$n_5/(n_1 + n_3 + 2n_5) < 1/2$$

следует, что $n_1 + 2n_5 + n_3$ стремится к нулю при $t \rightarrow \infty$, только если $\int_0^\infty n_3 dt$ расходится.

Но так как из (9) следует, что $\int_0^\infty n_3 dt$ сходится, то, следовательно, $n_5(t) \rightarrow 0$ при $t \rightarrow \infty$,

т. е. траектория сходится к точке границы грани π_2 , где $n_5 = 0$. А так как эти точки принадлежат также π_3 , точки которой устойчивы, то доказана сходимость всех траекторий к устойчивым стационарным точкам.

Как видно из этих рассуждений, при учете расходования исходных веществ все заключения остаются верными также при отсутствии реакции (А).

*Институт химической физики
АН СССР, Москва*

*Поступила в редакцию
9/IV 1975*

ЛИТЕРАТУРА

1. В. В. Азатян, В. В. Воеводский, А. Б. Налбандян. Кинетика и катализ, 1961, 2, 341.
2. V. V. Voevodsky, V. N. Kondratiev. Progress in Reaction Kinetics, 1961, 1, 41, L.
3. В. В. Азатян, Л. А. Акоюн и др. Докл. АН СССР, 1961, 141, 129.
4. В. В. Азатян, Л. А. Акоюн, А. Б. Налбандян. Докл. АН АрмССР, 1962, 35, 123.
5. В. Н. Кондратьев. Спектроскопическое изучение химических газовых реакций. М., Изд-во АН СССР, 1944.
6. V. V. Azatyan, V. P. Balachnin a. o. Symp. Gas. Kinetics, Szeged, Hungary, 1969, 453.
7. В. В. Азатян, Н. Н. Семенов. Кинетика и катализ, 1972, 13, 17.
8. D. L. Baulch, D. D. Grisdale a. o. Evaluated kinetic dataes for high temperature reactions. L., 1972.
9. В. Н. Кондратьев. Константы скорости газофазных реакций. М., «Наука», 1970.
10. Е. Н. Александров, В. В. Азатян и др. Изв. АН СССР, сер. хим. 1974, 9, 1950.
11. Н. Н. Семенов. О некоторых проблемах химической кинетики и реакционной способности. М., Изд-во АН СССР, 1958.
12. В. П. Балахиии, В. Н. Егоров и др. Кинетика и катализ, 1968, 9, 676.
13. А. Б. Налбандян, В. В. Воеводский. Механизм окисления и горения водорода. М.—Л., Изд-во АН СССР, 1948.
14. Л. В. Кармилова, А. Б. Налбандян, Н. Н. Семенов. ЖФХ, 1958, 32, 1193.
15. В. И. Ведение, Ю. М. Гершензон, О. М. Саркисов. Докл. АН СССР, 1973, 210.
16. В. F. Gray, C. H. Jang. 11-th Symposium Comb., 1967, 1099.
17. Е. Н. Александров, А. И. Поройкова и др. Кинетика и катализ, 1973, 14, 543.
18. В. В. Азатян. ФГВ, 1975, 11, 2, 256.
19. В. В. Азатян, Е. Н. Александров.— В сб.: Горение и взрыв. М., «Наука», 1972.
20. Е. Н. Александров. Канд. дис. М., ИХФ АН СССР, 1975.
21. В. В. Азатян. Арм. хим. журнал, 1967, 20, 577.
22. Е. Н. Александров, В. В. Азатян. ФГВ, 1976, 12, 3.