

ХИМИЧЕСКАЯ ФИЗИКА

А. В. БЕЛОВ и М. Б. НЕЙМАН

ОБЛАСТЬ ДВУХСТАДИЙНОГО САМОВОСПЛАМЕНЕНИЯ УГЛЕВОДОРОДОВ

(Представлено академиком Н. Н. Семеновым 23 XII 1937)

1. В в е д е н и е

Как было показано одним из авторов настоящей работы ⁽¹⁾, самовоспламенение метана, этана и пентана в области температур 500—800° С происходит согласно теории вырожденного взрыва, развитой акад. Н. Н. Семеновым ⁽²⁾.

При этих условиях в смеси углеводородов с кислородом идет автокаталитическая реакция, скорость которой изменяется со временем по закону

$$\omega = Ae^{\varphi t}. \quad (1)$$

После того как окислилось около 50% углеводорода, скорость реакции начинает убывать.

Если начальное давление превышает критическую величину p_k , то через некоторое время после впуска смеси в нагретый сосуд скорость реакции достигает такой величины, при которой выделяющееся тепло не успевает отводиться через стенки, смесь начинает разогреваться, и процесс заканчивается тепловым взрывом.

Сокращение периода индукции самовоспламенения τ при повышении начального давления и температуры может быть рассчитано по формуле:

$$\tau p^n e^{-\frac{Y}{T}} = \text{const}. \quad (2)$$

В области температур 250—400° С самовоспламенение углеводородов, как показали Б. Айвазов и М. Нейман ⁽³⁾, происходит иначе.

В кислородных или воздушных смесях углеводородов, нагретых до вышеуказанной температуры, идет сравнительно медленная цепная реакция, заканчивающаяся возникновением холодного пламени, если начальное давление превышает значение p_1 .

Период индукции холодного пламени τ_1 сокращается при повышении давления и температуры. Если начальное давление превышает некоторую величину p_2 , то через короткий промежуток времени τ_2 после возникновения холодного пламени наступает взрыв.

Таким образом самовоспламенение углеводородов в области температур 250—400° имеет двухстадийный характер.

2. Результаты эксперимента

Настоящее исследование было поставлено для проверки применимости теории двухстадийного самовоспламенения углеводородов при давлениях выше атмосферного. Методика работы сводилась к впуску заранее приготовленной смеси пентана с воздухом в нагретую стальную бомбу и к фоторегистрации кривой изменения давления на движущейся светочувствительной бумаге.

Моменты впуска смеси, возникновения холодного пламени и начала взрыва ясно видны на полученных нами кривых изменения давления.

Опыты производились с воздушными смесями пентана различной концентрации. Для каждой смеси определялись периоды индукции холодного и горячего пламени τ_1 и τ_2 при различных температурах и давлениях.

Если производить опыты при постоянной температуре, то по мере повышения начального давления p период индукции холодного пламени закономерно сокращается, как это видно например из табл. 1.

Таблица 1

Изменение периода индукции холодного пламени в 3.1% смеси пентана с воздухом в зависимости от давления при $T = 318^\circ$

p кг/см ²	1.05	1.2	1.5	1.9	2.4	3.0	3.2	3.9	4.3
τ сек.	13.0	10.5	8.0	7.0	6.8	6.6	6.5	1.2	0.7

При начальных давлениях, лежащих между 3.5 кг/см² и 3.9 кг/см², холодное пламя переходит в горячее, и таким образом наблюдается двухстадийное самовоспламенение.

Период индукции холодного пламени в этом интервале давлений продолжает закономерно сокращаться.

При повышении давления выше 3.9 кг/см² наблюдается резкое сокращение периода индукции самовоспламенения, причем на индикаторных диаграммах уже не удается обнаружить признаков образования холодного пламени. Взрыв при этом происходит в одну стадию, и если судить по кривым нарастания давления, кинетика реакции, идущей во время периода индукции, может быть описана законом (1), вытекающим из теории вырожденного взрыва.

Аналогичные результаты были получены с этой смесью при других температурах от 270° до 400°, а также с воздушными смесями пентана другого состава.

В табл. 2 например приведены результаты экспериментов с 3.9% смесью пентана при $T = 318^\circ$.

Таблица 2

Изменение периода индукции холодного пламени в 3.9% смеси пентана с воздухом в зависимости от давления при $T = 318^\circ$, $p_1 = 1.25$ атм, $p_2 = 3.0$ атм, $p_3 = 3.5$ атм

p кг/см	1.27	1.45	1.65	2.1	2.5	2.95	3.1	3.5	3.7	3.85
τ сек.	19.2	14.0	13	10.1	9.0	8.0	7.8	1.8	1.5	1.3

Таким образом оказалось, что область двухстадийного самовоспламенения пентана имеет пределы не только по температуре, но и по давлению.

Результаты наших опытов с 3.9% смесью изображены на фигуре.

Кружками ограничена область холодного пламени, точками—область одностадийного самовоспламенения.

Область двухстадийного воспламенения заштрихована.

Аналогичную картину мы наблюдали в воздушных смесях пентана различной концентрации, а также в смесях диизопропилового эфира с воздухом.

Во всех исследованных случаях кроме критического давления p_1 , образования холодного пламени и нижнего предела p_2 еще существует верхний предел p_3 двухстадийного самовоспламенения.

Повидимому описанное явление верхнего предела двухстадийного самовоспламенения по давлению широко распространено и имеет место при тепловом зажигании алифатических углеводородов различного строения.

3. Обсуждение результатов

Полученные нами результаты могут быть объяснены, если предположить, что в смесях углеводородов с воздухом или кислородом могут иметь место две параллельные окислительные реакции. Первая из этих реакций происходит согласно механизму вырожденного взрыва, и ее скорость выражается формулой (1).

Скорость w_1 этой реакции весьма быстро растет при увеличении давления.

Из наших опытов по изучению изменения периода индукции самовоспламенения при высоких давлениях и температурах можно сделать заключение, что параметр φ , входящий в формулу(1), растет пропорционально p^3 или p^4 .

Вторая реакция связана с накоплением во время периода индукции перекисей, которые распадаются, когда их концентрация достигает критического значения.

При этом распаде образуется высокая концентрация радикалов или других активных центров, в результате чего возникает холодное пламя. При достаточно высоких давлениях холодное пламя переходит в горячее. Механизм второй реакции, приводящей к образованию холодного пламени, экспериментально обоснован в работе М. Неймана и П. Тутакина (4).

Скорость w_2 этой реакции растет с давлением гораздо медленнее, чем w_1 , поэтому при низких давлениях скорость окислительного процесса в первом приближении равна w_2 , и реакция приводит к образованию холодного пламени.

При высоких давлениях, когда $w_1 \gg w_2$, холодное пламя не может возникнуть, так как скорость первого процесса w_1 настолько быстро растет со временем, что саморазогрев начинается задолго до образования критической концентрации перекисей, причем появляется горячее пламя.

Наблюдаемое нами явление имеет большое значение для теории возникновения детонации в бензиновых двигателях внутреннего сгорания.



Области холодного и горячего пламени в 3.9% смеси пентана с воздухом.

Это явление некоторые исследователи связывали с образованием в двигателе холодного пламени. Между тем возможность возникновения холодного пламени углеводородов при высоких давлениях, имеющих место в конце сгорания в моторе, нашими опытами ставится под сомнение.

Лаборатория окисления углеводородов.
Институт химической физики.
Ленинград.

Поступило
28 XII 1937

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ М. Б. Нейман и Л. Н. Егоров, Ж. физ. химии, **3**, 61 (1932); М. Б. Нейман и Е. А. Андреев, *Ibid.*, **4**, 33 (1933); М. Б. Нейман и Б. В. Айвазов, **8**, 88 (1936). ² Н. Н. Семенов, ZS. phys. Ch. (B), **11**, 464 (1931). ³ Б. В. Айвазов и М. Б. Нейман, Ж. физ. химии, **9**, 231 (1937). ⁴ М. Б. Нейман и П. Тутакис, C. R., **205**, 278 (1937).