

# **Каталитическое воспламенение смесей водорода и водорода с углеводородами с кислородом и воздухом над благородными металлами**

**М.И.Алымов, Н.М.Рубцов, К.Я.Трошин**

*Я люблю науку больше, чем деньги.*

Иоганн Вольфганг Дёберейнер

## **Предисловие**

200 лет назад в 1822 году Иоганн Вольфганг Дёберейнер опубликовал свой пионерский труд о каталитическом действии платины на окисление спирта до уксусной кислоты, хотя термин «катализ» был введён Йёнсом Якобом Берцелиусом заметно позже в 1835 году. Эта круглая дата стала одной из причин написания этой книги. Дёберейнер был первым, который отметил, что платина не расходуется в реакции и может быть снова многократно использована для окисления новых количеств спирта. Именно в этом и заключается суть современного значения катализа.

Еще одна фраза Дёберейнера *«Я люблю науку больше, чем деньги»* также осталась в истории, и что-то подсказывает авторам, что мало кто из современных учёных может искренне повторить эти слова.

В этой книге рассматриваются вопросы влияния благородных металлов на горение газов, которые частично рассматривались в наших предыдущих книгах «Key Factors of Combustion, From Kinetics to Gas Dynamics» (2017, Springer Aerospace technology, Springer International Publishing) и «Initiation and Flame Propagation in Combustion of Gases and Pyrophoric Metal Nanostructures» (2021, Fluid Mechanics and Its Applications, Springer Nature Switzerland AG). Наши, казалось бы, разрозненные экспериментальные данные, представленные в этих книгах, были значительно дополнены и переосмыслены; кроме того, был получен ряд новых результатов, как экспериментальных, так и теоретических. На наш взгляд, весь цикл наших исследований влияния благородных металлов (платины, палладия, рутения и родия) на воспламенение и горение смесей водород- и водород-углеводород (C1 - C6) с кислородом и воздухом следует представить последовательно и обобщить в отдельной монографии.

Катализ благородными металлами изучается обычно когда металл осажден на некоторый субстрат, при этом действие непосредственно катализатора следует отделить от процессов взаимодействия металла и изучаемой реакции с подложкой. Тем не менее, катализу на поверхностях чистых металлов, что, очевидно, должно давать более однозначный результат, посвящено сравнительно мало научных работ. Эта книга и является одним из таких исследований.

Книга посвящена рассмотрению важнейших проблем катализа благородными металлами при горении; в ней представлены уникальные результаты, полученные авторами в 2014 - 2022 годах. В данной книге представлены новые данные о процессах горения, имеющих практическое применение, включены вопросы обеспечения пожарной безопасности при использовании благородных металлов в рекомбинаторах водорода для АЭС, а также в технологии каталитически стабилизированного (CS – catalytically stabilized) горения, включая стимулирование горения смесей водород-углеводород, синтез углеродных нанотрубок и определение пределов каталитического воспламенения в системах благородный металл – водород – углеводород - окислитель.

Исследования, представленные в каждом параграфе, изложены в общепринятом формате научной статьи, а именно введение, эксперимент и обсуждение результатов.

Книга полезна для опытных студентов и квалифицированных ученых, работающих в области экспериментальных и численных исследований процессов горения.

В книге описан обнаруженный авторами ячеистый режим горения смеси 40%  $H_2$  - воздух в присутствии металлической платины в интервале 270-350 °С. Показано, что этот режим вызван каталитическим действием частиц, содержащих Pt, образовавшихся в результате разложения летучего оксида платины в газовой фазе.

Показано, что температура инициированного палладиевой фольгой воспламенения на при 40 Торр на ~100 °С ниже, чем Pt фольгой. Даже минимальное значение температуры каталитического воспламенения (623 °С) является достаточным для термического воспламенения гремучей смеси  $2 H_2 + O_2$ ; то есть влияние каталитической реакции  $H_2 + O_2$  над благородным металлом незначительно в случае инициированного воспламенения; при этом наличие водяного пара предотвращает воспламенение. Для термического воспламенения при 180 Торр и 288 °С над Pd фольгой каталитическая активность поверхности выше, чем у Pt фольги. Активность Pd фольги проявляется как в возникновении локальных очагов воспламенения на фольге, от которых распространяется волна горения, так и в быстрой темновой каталитической реакции расходования горючей смеси. Авторы будут далее использовать термин “темновой”, который представляется им удобным для описания медленной каталитической реакции окисления горючих смесей над

благородными металлами, которая не сопровождается излучением (в зарубежной литературе *dark reaction*).

Показано, что в реакции горения водорода металлическая платина действует как источник тепла, подобный, например, вольфрамовой проволоке, нагретой внешним источником. Однако в рассматриваемом случае Pt нагревается с помощью внутреннего источника, а именно поверхностной каталитической реакции. При этом следует учитывать, что состав поверхностного слоя изменяется во время воспламенения от Pt оксида (PtO<sub>2</sub>) к другому составу, проявляя свойства, отличные от PtO<sub>2</sub>.

Горение в кислороде водорода и дейтерия над металлическими Rh, Ru, Pd и Pt при общем давлении до 200 Торр и начальной температуре до 500 °С исследовали как с целью установить зависимости пределов каталитического воспламенения над поверхностями благородных металлов от температуры, так и выявить управляющие факторы процесса воспламенения газа каталитической поверхностью. Показано, что поверхности Rh, Ru и Pd, обработанные воспламенениями гремучей смеси 2H<sub>2</sub> + O<sub>2</sub>, обнаруживают дефекты в виде отверстий, которые расположены на фигурах травления; травящие вещества являются активными промежуточными продуктами окисления водорода. Обнаружено, что перед зажиганием каталитическая проволока нагревается неравномерно; возникают первичные очаги воспламенения.

*Было обнаружено, что перед воспламенением каталитическая проволока нагревается неравномерно; возникают первичные локальные очаги воспламенения; такие очаги позволяет получить анализ распределённой задачи с использованием уравнений Навье-Стокса для сжимаемой реагирующей среды в акустическом приближении, т.е. с учётом газодинамических факторов. Сказанное относится также к анализу действия химически активной стенки реактора.*

Показано, что Rh является наиболее эффективным катализатором воспламенения гремучей смеси, самая низкая температура воспламенения по сравнению с покрытой Rh проволокой Pd (Rh/Pd) составляет 210 °С, для Ru/Pd и Pd - 300 °С, для Pt проволоки - 410 °С в интервале давлений до 200 Торр. На проволоках Ru/Pd, Pt и Pd наблюдается явление гистерезиса, а именно предельное значение температуры воспламенения, измеренное над катализатором, который не обработан воспламенениями (процедура повышения температуры из состояния отсутствия воспламенения, “подход снизу”, верхний предел каталитического воспламенения ВПКВ), выше, чем значение, измеренное при процедуре понижения температуры из состояния каталитического воспламенения (“подход сверху”, нижний предел каталитического воспламенения НПКВ). Было показано, что Rh является наиболее эффективным катализатором воспламенения 2D<sub>2</sub> + O<sub>2</sub>, в этом случае самая

низкая температура воспламенения над покрытой Rh проволокой Pd (Rh/Pd) составляет 100 °С. Указано, что более корректно следует говорить о каталитическом воспламенении над гидридами/дейтеридами благородных металлов: таким образом, самый низкий НПКВ  $2D_2 + O_2$  составляет 100 °С над дейтеридом родия. Это означает, что  $D_2$  является более легковоспламеняющимся, чем  $H_2$ , над Rh и Pd. Полученные результаты свидетельствуют о существовании «кинетического обратного изотопного эффекта», определяющего реакционную способность MeH и MeD, где Me = Rh, Pd.

Установлено, что начало процесса термического воспламенения всегда определяется наличием на поверхности реактивных центров, свойства которых определяются как поверхностными дефектами, имеющими избыток свободной энергии, так и их каталитическими свойствами (реакционной способностью); процесс воспламенения включает стадии прогрева, локального воспламенения и распространения пламени. Химическая активность различных участков поверхности меняется от одного воспламенения к другому. Основная особенность процесса воспламенения заключается в том, что воспламенение происходит на отдельных участках поверхности при одинаковой температуре поверхности реактора. Поэтому горение начинается на поверхности реактора даже в условиях почти однородного прогрева горючей газовой смеси. Было установлено, что качественная модель, основанная на уравнениях Навье-Стокса для сжимаемой реагирующей среды, позволяет получить как режим возникновения первичных очагов зажигания на проволоке с последующим локальным зажиганием, так и режим темновой каталитической реакции расходования исходных реагентов.

Экспериментально показано, что температура воспламенения смеси 40%  $H_2$  + воздух над металлическим Pd (70 °С, 1 атм) ниже, чем над поверхностью Pt (260 °С, 1 атм). Кроме того, Pd проволока инициирует воспламенение стехиометрических по сумме горючих смесей (30-60%  $H_2$  + 70-40%  $CH_4$ ) + воздух. Платиновая проволока такого же размера не может воспламенять эти смеси при температурах стенок реактора ниже 450 °С. Это означает, что металлический Pd более эффективен при инициировании воспламенения, чем Pt. Ячеистая структура фронта пламени во время воспламенения в присутствии провода Pd не наблюдается в отличие от результатов, полученных на поверхности Pt. Таким образом, Pd более применим, чем Pt, для рекомбинаторов водорода на атомных электростанциях, поскольку каталитические частицы не появляются в газовой фазе. Экспериментальное значение эффективной энергии активации процесса оценено как  $(3.5 \pm 1)$  ккал/моль, что характерно для поверхностных процессов. Это указывает на значительную роль темновой реакции расходования  $H_2$  и  $O_2$  на поверхности Pd, наблюдаемой непосредственно при низких давлениях. Наличие этой реакции снижает

вероятность случайного взрыва по сравнению с поверхностью Pt. Было установлено, что при горении водорода в присутствии лейкосапфира отсутствуют системы полос излучения  $\text{H}_2\text{O}^*$  в диапазоне 570-650 нм, и дано возможное объяснение этого эффекта. Объяснено появление дополнительного источника возбужденных молекул воды, излучающих в диапазоне 900-970 нм.

Экспериментально показано, что температура НПКВ над Pd при  $P = 1.75$  атм, (измеренная при подходе “снизу” по температуре), стехиометрических смесей 30% метана + 70% водорода + воздуха. ( $\theta = 0.9$ ,  $T = 317$  °С) и 30% пропана + 70%  $\text{H}_2$  + воздуха ( $\theta = 1$ ,  $T = 106$  °С) заметно уменьшается в течение последующих воспламенений до  $T = 270$  °С для смеси  $\text{H}_2$  -  $\text{C}_2\text{H}_4$  и до  $T = 32$  °С для смеси  $\text{H}_2$  -  $\text{C}_3\text{H}_8$ . (Коэффициент избытка топлива  $\theta$  - доля топлива в смеси с воздухом:  $\theta\text{H}_2 + 0.5 (\text{O}_2 + 3.76 \text{N}_2)$ ). Предел воспламенения возвращается к исходному значению после обработки реактора  $\text{O}_2$  или воздухом; то есть возникает явление гистерезиса. Показано, что предел воспламенения смесей 30% ( $\text{C}_2$ ,  $\text{C}_4$ ,  $\text{C}_5$ ,  $\text{C}_6$ ) + 70%  $\text{H}_2$  + воздух ( $\theta = 0.6, 1.1, 1.2, 1.2$  соответственно) над палладием составляет  $25 \div 35$  °С при  $P = 1.75$  атм. Установлено, что бедная смесь 30%  $\text{C}_2\text{H}_6$  + 70%  $\text{H}_2$  + воздух ( $\theta = 0.6$ ) имеет самую низкую температуру предела воспламенения: 24 °С при 1 атм. Оценка эффективной энергии активации воспламенения смесей над Pd составляет  $\sim 2.4 \pm 1$  ккал/моль, что характерно для поверхностного процесса. Таким образом, использование Pd катализатора позволяет воспламенять смеси  $\text{H}_2$ -углеводород при  $1 \div 2$  атм при начальной комнатной температуре без внешних источников энергии.

Было обнаружено, что температуры воспламенения смесей водород-кислород и водород-метан-кислород при низком давлении над нагретыми проволоками Pd, Pt, Nichrome и Kanthal при 40 Торр возрастают при снижении концентрации водорода; только нагретая проволока Pd демонстрирует выраженное каталитическое действие. Численные расчеты указали на важную роль дополнительной реакции разветвления цепей  $\text{H} + \text{HO}_2 \rightarrow 2\text{OH}$  – процесса замены малоактивного радикала  $\text{HO}_2$  на химически активный гидроксильный радикал.

Особенности воспламенения предварительно смешанных стехиометрических н-пентан-воздушных смесей изучены в статическом реакторе быстрого напуска в присутствии металлических Pt и Pd в области отрицательного температурного коэффициента (ОТК). Показано, что в отсутствие благородных металлов термоакустические колебания происходят в области ОТК. Однако в присутствии Pt катализатора, который реагирует с кислородом при температуре пламени и генерирует распространяющиеся в объем каталитические центры, термоакустические режимы теплового воспламенения исчезают.

Другими словами, каталитическая поверхность платины устраняет определенную стадию ингибирования в кинетическом механизме после возникновения холодного пламени; эта стадия может представлять собой, например, разложение некоторого промежуточного медленно реагирующего пероксида на поверхности Pt с образованием более реакционноспособного радикала. Это подтверждается тем, что в присутствии каталитической поверхности (Pd), которая не реагирует при температуре пламени и не генерирует каталитические центры, распространяющиеся в объем, явление ОТК не исчезает.

Обнаруженные закономерности должны учитываться при численном моделировании явления ОТК. Другими словами, термоакустические колебания и явление ОТК должны исчезнуть в расчетах после исключения определенной реакции или ряда стадий из механизма. Эти стадии должны включать поверхностную реакцию активного промежуточного продукта горения на поверхности Pt, в которой более активные промежуточные продукты образуются из малоактивного интермедиата.

Обнаружено, что период задержки (индукции) воспламенения при горении стехиометрических смесей (70 - 40% водород + 30 - 60% пропан) + воздух над палладием при общем давлении 1 ÷ 2 атм сначала уменьшается с понижением температуры, а затем увеличивается до тех пор, пока не будет достигнут предел воспламенения, т.е. имеет место явление ОТК при каталитическом горении. Эффективная энергия активации  $E$  процесса составляет  $2.2 \pm 1$  ккал моль<sup>-1</sup>, что характерно для поверхностного процесса. Поэтому обнаруженное в этой работе явление ОТК тесно связано с поверхностным состоянием Pd. В образце, обработанном воспламенениями, возникают дефекты в виде отверстий, которые ориентированы по фигурам травления активными промежуточными продуктами. В этом процессе частицы PdO образуются при окислении поверхности Pd и разлагаются до Pd и O<sub>2</sub> при температуре продуктов пламени. Таким образом, Pd расходуется в реакции химического травления с активными промежуточными продуктами горения. Этот факт должен ограничивать применимость палладия в устройствах зажигания.

Показано, что при общих давлениях до 200 Торр области каталитического воспламенения на поверхностях Rh и Pd шире для смеси 2H<sub>2</sub> + O<sub>2</sub>, чем для стехиометрических смесей (H<sub>2</sub> + CH<sub>4</sub>)<sub>стехиом</sub> + O<sub>2</sub> и (H<sub>2</sub> + C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>)<sub>стехиом</sub> + O<sub>2</sub>; смеси, содержащие более 50% углеводорода, не воспламеняются. Такое поведение непосредственно связано с образованием углеродсодержащей пленки на поверхности благородного металла. Топливо в смесях при этом расходуется в темновой реакции. Было показано, что темновая реакция в стехиометрической смеси (80% H<sub>2</sub> + 20% C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>)<sub>стехиом</sub> +

O<sub>2</sub> над родием и палладием приводит к образованию углеродных нанотрубок со средним диаметром в диапазоне 10-100 нм.

Установлено, что в реакторе, обработанном воспламенениями, температура воспламенения смеси (70% H<sub>2</sub> + 30% метан)<sub>стехиом</sub> + воздух над поверхностью родия составляет 62 °С. Результат указывает на возможность использования родиевого катализатора для значительного снижения температуры воспламенения топлив на основе смесей водород-метан.

Экспериментально выявлено критическое условие объемной реакции в системе водород – метан - воздух: объемный процесс происходит при 45% H<sub>2</sub>, но отсутствует при ≤ 40% H<sub>2</sub>. Если H<sub>2</sub> ≤ 40%, происходит только медленная поверхностная реакция; это явление качественно описывается нашими расчетами. Было выявлено, что эффективные энергии активации как «верхнего», так и «нижнего» пределов окисления H<sub>2</sub> + метана в диапазоне линейности примерно равны (2.5 ± 0.6) ккал моль<sup>-1</sup>; это означает, что ключевые реакции, ответственные за возникновение «верхнего» и «нижнего» пределов воспламенения, почти наверное одни и те же. Показано, что для катализатора Rh/Pd процесс развития цепи, скорее всего, имеет гетерогенную природу, поскольку эффективная энергия активации составляет < 3 ккал/моль.

Обнаружено, что для изученных процессов горения Rh является более эффективным катализатором, чем Pd. Вместе с тем, эффективная энергия активации каталитического воспламенения зависит не только от природы катализатора, но и от химической природы углеводорода в смеси. Таким образом, каталитическое воспламенение инициируется экзотермическим поверхностным воспламенением при окислении водорода в присутствии катализатора, углеводород на поверхности расходуется в реакциях с участием промежуточных продуктов окисления водорода, не приводящих к разветвлению цепей, затем горение распространяется в объем. Было установлено, что в реакторе, не обработанном воспламенениями, температура воспламенения смеси (70% H<sub>2</sub> + 30% метан)<sub>стехиом</sub> + воздух над поверхностью Pd при давлении 1.75 атм составляет 310 °С, а над поверхностью Rh - 105 °С. В реакторе, обработанном воспламенениями, температура воспламенения этой смеси над поверхностью Pd при давлении 1.75 атм составляет 270 °С, а над поверхностью Rh составляет 62 °С. Полученный результат также указывает на перспективу использования родиевого катализатора для понижения температуры воспламенения метана и водородсодержащих топлив. Установлено, что при 1 атм НПКВ смеси 2D<sub>2</sub> + O<sub>2</sub> над дейтеридом родия заметно ниже, чем у 2H<sub>2</sub> + O<sub>2</sub> над гидридом Rh; таким образом, воспламеняемость D<sub>2</sub> над Rh выше, чем H<sub>2</sub> как и при давлениях до 200 Торр.

Показано, что в условиях наших экспериментов определяющим фактором каталитического воспламенения является не только химическая природа катализатора, но и длина углеродной цепочки в углеводороде в смеси с  $H_2$ . Установлено, что пределы каталитического воспламенения синтез-газа над Rh/Pd качественно отличаются от зависимостей для горючего водорода-углеводород: зависимость НПКВ имеет отчётливый максимум, что указывает на более сложный механизм каталитического процесса; предложенная нами зависимость Аррениуса  $\ln[H_2]_{lim} \text{ on } 1/T$  не может быть применена. Поэтому следует уточнить интерпретацию НПКВ и ВПКВ, приведенную в литературе. Относительно длительные периоды задержки каталитического воспламенения стехиометрических смесей водород-н-пентан-воздух (десятки секунд) и отсутствие зависимости периодов от начальной температуры позволяют сделать вывод, что каталитическое воспламенение этих смесей определяется скоростью переноса молекул углеводородов на поверхность (или по поверхности) катализатора.

Таким образом, при окислении смесей водород-углеводород для «коротких» углеводородов основным фактором, определяющим каталитическое воспламенение, является реакция окисления водорода на каталитической поверхности. При увеличении числа атомов углерода в углеводороде значительную роль начинают играть факторы, связанные с химической структурой, то есть реакционной способностью углеводорода при каталитическом окислении; и затем скорость окисления уже определяется скоростью переноса молекул углеводорода на поверхность или по поверхности катализатора.

Показано, что пределы воспламенения смесей  $2H_2 + O_2$  и  $(80\% H_2 + 20\% CH_4)_{стехиом} + O_2$  над металлической платиной не зависят от приложенного напряжения без разряда до 1200 В. Было показано, что для смеси  $(80\% H_2 + 20\% CH_4)_{стехиом} + O_2$  приложение электрического поля (1200 В) приводит к исчезновению из объёма Pt-содержащих частиц, образованных при разложении летучего оксида платины в газовой фазе, что указывает на то, что эти частицы заряжены. Это может быть связано с явлением хемионизации, наблюдаемым при горении углеводородов. Показано, что при горении смеси  $(80\% H_2 + 20\% CH_4)_{стехиом} + O_2$  углеродные нанотрубки в условиях эксперимента практически не образуются в отличие от горения смеси  $(H_2 + C_4H_8)_{стехиом} + O_2$ .

Установлено, что процесс распространения пламени в условном помещении, содержащем внутреннее пространство с двумя отверстиями и легковоспламеняющийся материал внутри, демонстрирует большое разнообразие режимов горения в зависимости от геометрии этого сложного объема, поэтому предварительный численный расчет ожидаемых моделей распространения пламени не всегда может быть успешным. Таким

образом, реальный эксперимент в лабораторных условиях, предполагающий возможность масштабирования процесса, представляется наиболее информативным.

Показано, что при определенных условиях Pt-катализатор может подавлять горение и тем самым проявлять противоположный эффект благодаря высокой эффективности Pt-поверхности, покрытой слоем оксида платины в реакции обрыва цепей. Поэтому кинетические факторы могут быть определяющими даже в условиях высокой турбулентности.

Значение эффективной энергии активации темновой реакции окисления  $H_2$  над Pd оценено как  $E = 4.1 \pm 1$  ккал/моль, что характерно для поверхностного процесса. Величина близка к определенной в литературе для температурной зависимости доли  $H_2$  на пределах каталитического воспламенения водорода над поверхностью Pd в смесях с  $O_2$ , которая составляет:  $3.5 \pm 1$  ккал/моль. Было показано, что скорость обрыва реакционных цепей определяет величину критического диаметра при проникновении пламени через цилиндры Pt или Pd; эффективность поверхности Pd в реакции обрыва цепей намного больше, чем у Pt. Поэтому действие благородных металлов на процессы окисления углеводородов является эффективным инструментом для идентификации важных последовательностей элементарных реакций в кинетическом механизме процессов горения.

## **Благодарности**

Авторы признательны к.ф.-м.н. Б.С. Сеплярскому, к.ф.-м.н. В.И. Чернышу, ведущему инженеру Г.И. Цветкову (Институт структурной макрокинетики и материаловедения им. А.Г.Мержанова РАН), д.ф.-м.н. Е. Ф. Лебедеву, д.т.н. В. А. Зейгарнику, д.ф.-м.н. А. В. Гаврикову (Объединенный институт высоких температур РАН) и инженеру А. Б. Анкудинову (Институт металлургии и материаловедения имени А. А. Байкова РАН) за поддержку, которую невозможно переоценить. Особенно авторы благодарны ювелиру Е.А.Батурину за изготовление высококачественных образцов благородных металлов.

## **Содержание**

Предисловие.....	2
Благодарности.....	8
Содержание.....	8
Введение.....	9
Глава I. Особенности воспламенения водорода и дейтерия над платиной, палладием, рутением и родием.....	40

§1. Ячеистые режимы горения и задержки каталитического воспламенения близких к стехиометрическим $H_2$ - воздушных смесей на поверхности Pt.....	42
§2. Воспламенение водорода над фольгами Pt и Pd при давлении ниже атмосферного.....	63
§3. Воспламенение смесей водород -воздух над Pt при атмосферном давлении.....	70
§4. Поверхностные режимы каталитического воспламенения горючих газов над благородными металлами.....	77
§5. Факторы, определяющие воспламенение водорода и дейтерия над благородными металлами (Rh, Ru, Pd, Pt) при низких давлениях.....	81
Выводы к Главе I.....	97
Ссылки к Главе I.....	99
Глава II. Закономерности горения смесей водород - углеводород ( $C_1 - C_6$ ) - воздух и углеводород - воздух над поверхностями благородных металлов.....	105
§ 1. Использование гиперспектрального датчика для исследования воспламенения водородовоздушных и водородометановоздушных смесей над поверхностью Pd.....	106
§2. Особенности воспламенения водородно-углеводородных ( $C_1-C_6$ ) смесей в воздухе над поверхностью Pd.....	114
§3. Воспламенение водород-кислородных и водород-метан-кислородных смесей нагретыми проволоками .....	126
§4. Влияние благородных металлов на термоакустические колебания в области отрицательного температурного коэффициента при горении н-пентан-воздушных смесей.....	134
§5. Явление отрицательного температурного коэффициента при каталитическом воспламенении смесей водород-пропан -воздух над поверхностью Pd.....	149
§6. Воспламенение смесей водород –метан - кислород и водород-изобутен- кислород над Rh и Pd при давлении ниже атмосферного.....	155
Выводы к Главе II.....	162
Ссылки к Главе II.....	164
Глава III. Особенности горения смесей водород - метан - воздух над поверхностями благородных металлов.....	172
§1. Пределы воспламенения смесей водород-метан-воздух над металлическим Rh при давлении 1 - 2 атм.....	175
§2. Воспламенение смесей водород-воздух над металлическим Rh и смесей водород-этан/этилен-воздух над Pd и Rh при атмосферном давлении.....	181

§3. Особенности воспламенения смесей водорода с углеводородами (C <sub>2</sub> , C <sub>3</sub> , C <sub>5</sub> ) над родием и палладием при давлениях 1-2 атм.....	187
§4. Особенности воспламенения смесей водород-метан-кислород над Pt при низких давлениях в постоянном электрическом поле при отсутствии разряда.....	194
Выводы к Главе III.....	200
Ссылки к Главе III.....	202
Глава IV. Особенности взаимодействия поверхностей благородных металлов с распространяющимся фронтом пламени.....	205
§1. Распространение дозвуковых пламен смесей природного газа и кислорода в объемах сложной геометрии.....	206
§2. Экспериментальное исследование взаимодействия химических процессов на Pt проволоке и реагирующих потоков при проникновении пламени через препятствия в присутствии нанопорошка железа.....	213
§3. Каталитическая активность Pt и Pd в газообразных реакциях окисления водорода и метана при давлениях ниже атмосферного.....	221
Выводы к Главе IV.....	227
Ссылки к Главе IV.....	228
Выводы.....	232

## Введение

То были времена, когда еще не были изобретены ни мобильные телефоны, ни компьютеры, представления о парниковых газах и зеленой энергетике никому не приходили в голову, а ученые посвящали свои работы спонсорам - герцогам и графам, но при этом могли сказать совершенно искренне: «я люблю науку больше, чем деньги».

К началу XIX века наиболее важные физические свойства платины были достаточно хорошо поняты и легли в основу нескольких различных приложений, но одно из его основных свойств - его уникальную функцию катализатора - еще предстояло обнаружить. В 1818 году сэр Хэмфри Дэви, которого попросили изучить лампы безопасности на угольных шахтах, обнаружил, что метан и кислород на горячей платиновой проволоке могут производить значительное количество тепла в темновой реакции [1]. Можно также сказать, что на самом деле и сам Хэмфри Дэви, и его двоюродный брат Эдмунд сделали предварительные сообщения о влиянии платины на окисление метана и спирта, но ни

один из них не пытался детально интерпретировать свои выводы [2]. Однако этим предметом энергично занялся в Германии Дёберейнер, чьё яркое исследование влияния платины на окисление водорода стало ключом к открытию явления катализа.

Иоганн Вольфганг Дёберейнер родился в 1780 году в Хоф-ан-Заале, городе примерно в 40 милях к северу от Байройта. Сначала направленный родителями для обучения управлению имуществом, он в возрасте 14 лет вместо этого надумал получить достаточные навыки, чтобы стать учеником местного аптекаря. Его трехлетнее ученичество завершилось, он отправился в пятилетнее путешествие, включавшее периоды углублённого, но неофициального изучения химии и минералогии в Карлсруэ и Страсбурге. Последовала череда фармацевтических и технологических должностей, каждая из которых укрепляла его научный опыт и репутацию, но, как и в нынешние времена, не обеспечивала финансовой независимости. Действительно, к 1810 году он оказался безработным, в долгах и с большой семьей, которую содержать был не в состоянии. Из этого затруднительного положения его спасло предложение кафедры химии и технологии в Йенском университете. Йена принадлежала земле Саксен-Веймар, правитель которой, герцог Карл Август, считался просвещённым покровителем как искусств, так и науки. Он прекрасно осознавал практическую ценность науки для своего маленького государства, и при поиске начальника кафедры объявил, что ожидает «научного гения с практическим чутьем». И его выбор пал на Дёберейнера. Помимо служебных обязанностей в качестве профессора, Дёберейнер стал консультантом по широкому кругу вопросов, добавил в свой портфель должность инспектора шахт и в 1820 году был назначен тайным советником. Будучи весьма практичным человеком, Дёберейнер в своём завещании указал, чтобы его тело было захоронено без гроба, а на могиле были посажены два фруктовых дерева, «чтобы продукты распада моего трупа могли превратиться в органические вещества и появиться в другом облике в новой жизни».

Карл Август в 1775 году привез в Веймар Иоганна Вольфганга Гёте, и между тремя мужчинами возникли дружеские (конечно, с учётом того, что один из них был графом и спонсором) отношения. Карл Август и Гёте предоставили Дёберейнеру наилучшие возможности, которые государство могло себе позволить; Дёберейнер, со своей стороны, оставался в Йене до конца своей жизни, несмотря на предложения более прибыльных и престижных должностей по мере роста его известности. Карл Август стал крестным отцом двух детей Дёберейнера и одного - Гёте. Гёте написал стихотворение для Дёберейнера, когда тот был болен, и ещё одно его стихотворение предваряло книгу Дёберейнера о его

исследованиях в области свойств платины. После смерти Дёберейнера в 1849 году город Йена воздвиг ему памятник.

Помимо обширной работы в области прикладной химии, репутация Дёберейнера в то время основывалась на трех аспектах его карьеры. Он был очень успешным преподавателем и за *немалые личные средства* вел курсы практической экспериментальной химии за несколько лет до более известных курсов Либиха в Гиссене. Во-вторых, в течение 1820-х годов он разработал свою теорию «триад», ранний указатель на Периодическую таблицу. И, в-третьих, была его важная пионерская работа по катализу платиной, о чём пойдёт речь ниже.

Предвестником работы Дёберейнера над платиной являются исследования Хэмфри Дэви, связанные с шахтёрской безопасной лампой. Дэви обнаружил, что спираль из платиновой проволоки вблизи воспламенившегося фитиля в лампе поддерживает окисление угольного газа (метана) с достаточной энергией, чтобы светиться белым цветом даже после того, как фитиль погаснет. По крайней мере, так теперь можно описать этот эксперимент; но главной заботой Дэви в то время была природа горения и безопасность в шахтах. Дэви признал, что добавление платиновой спирали было полезной модификацией шахтерской лампы, но явление, которое он наблюдал, он охарактеризовал эмоционально: это было "больше похоже на магию, чем всё, что я видел... это, видимо, связано с совершенно новым принципом в горении" [2].

Двоюродный брат Хэмфри Эдмунд Дэви, работавший в Институте Корка, позже проводил серию исследований по химии платины. Он обнаружил, что сульфат платины может быть восстановлен спиртом до платины в тонко измельченном виде. Платиновый порошок, как наблюдал Эдмунд, активно реагировал с парами спирта при комнатной температуре, оставаясь нагретым до белого каления до тех пор, пока не был израсходован весь спирт. "Этот способ воспламенения металлом", - говорил он, - "представляется новым фактом в истории химии; но само явление является лишь ещё одной иллюстрацией фактов, ранее отмеченных сэром Хэмфри Дэви" [3]. Статья Эдмунда Дэви была опубликована в немецком переводе в 1821 году, и Дёберейнер оперативно принялся за повторение этих опытов. Однако их контекст был принципиально иным. Дёберейнер тогда интересовался химией не платины, а спирта, поэтому он подчеркнул не столько свечение платинового порошка, сколько его способность индуцировать окисление спирта до уксусной кислоты. Он объяснил эту способность тем, что платина электрохимически активирует спирт в направлении реакции с кислородом. Он также отметил, что платина не расходуется в реакции, но "может быть снова использована для окисления свежих, возможно, безграничных количеств спирта; - обстоятельство, которое позволяет

использовать платину для крупномасштабного получения уксусной кислоты” [2]. Однако Дёберейнер не использовал реакцию в коммерческих целях.

Свои результаты Дёберейнер опубликовал в 1822 году. Рождество того года он провёл у Гёте в Веймаре и среди прочих экспериментов продемонстрировал ему действие платинового порошка Эдмунда Дэви на спирт. Он продолжал работать над свойствами этого порошка в течение зимы, исследуя также свойства мелкодисперсной платины, полученной в результате воспламенения хлороплатината аммония и расширяя диапазон реагентов, намереваясь исследовать действие платины на водород.

Опыты, окончательно привлёкшие внимание научного мира, были проведены летом 1823 года. Дёберейнер приготовил некоторое количество платинового порошка путем воспламенения хлороплатината аммония и подверг его воздействию водорода. Как он и ожидал, ничего не произошло. Затем он впустил некоторое количество воздуха в водород, и “через несколько мгновений последовала эта странная реакция: уменьшился объём газов и через десять минут весь кислород в поступившем воздухе сконденсировался с водородом в воду” [2]. Он обнаружил, что замена воздуха чистым кислородом ускоряет реакцию и фильтровальная бумага, на которой находится платиновый порошок, обугливается. Дёберейнер был настолько поглощён опытами, что повторил их “не менее тридцати раз” в тот день, и “всегда с одним и тем же результатом”. Он предложил механизм, аналогичный тому, который использовался в его экспериментах 1821 года по окислению спирта: “Всё явление должно рассматриваться как электрическое, посредством чего водород образует электрическую цепь с платиной”. Он быстро направил отчет о своей работе Гёте и редакторам трех научных журналов; отчёт был опубликован через месяц (скорость публикации, которую современные информационные технологии уже не могут обеспечить).

Дёберейнер придумал ещё более эффектную версию своего эксперимента. Вместо прежнего статического расположения он направил тонкую струю водорода на платину с расстояния 4 см, так что она смешивалась с воздухом до достижения металла. Это приводило к тому, что платина сразу раскалялась до белого каления и воспламеняла струю водорода. “Этот эксперимент наиболее удивителен и поражает каждого наблюдателя, когда он говорит ему, что он является результатом динамического взаимодействия двух типов материи, одна из которых является самой легкой, а другая - самой тяжелой из всех известных тел” [2].

В небольшой книге, опубликованной в октябре 1823 года и посвященной Карлу Августу, в которой он резюмировал летние опыты, Дёберейнер предположил, что

механизм был “вероятно, вполне особого характера, то есть ни механического, ни электрического, ни магнитного” [4].

Работы Дёберейнера вызвали “большую сенсацию и взбудоражили самый живой интерес” в Париже, по словам учившегося там в то время Либиха. Французские химики Тенар и Дюлонг, которые ранее исследовали разложение аммиака нагретыми металлами и перекисью водорода, немедленно приступили к работе; к 15 сентября они смогли представить Академии наук научный труд, распространяющий работу Дёберейнера на другие формы платины и другие металлы [2]. Затем последовали другие работы, однако характер этого явления оставался неясным. 29 ноября Либих написал Дёберейнеру, что на ужине для группы ведущих ученых “ваше прекрасное и пока необъяснимое открытие обсуждалось в самых ярких терминах”. В том же письме выражались сильные сомнения относительно первоначально предложенного Дёберейнером механизма.

Известия о работе Дёберейнера дошли до Англии через письмо французского химика Дж. Н. П. Хаше Майклу Фарадею. До конца сентября Фарадей повторил эксперимент и в своей лабораторной записной книжке приписал это явление адсорбционной способности мелкодисперсной платины. В то время он не мог продолжить исследование, но через десять лет вернулся к этому вопросу. Эксперименты с платиной проводили и другие английские химики.

Эксперименты Дёберейнера вызвали большой интерес и побудили многих химиков в разных странах провести дальнейшие исследования. Это нашло отражение в резюме событий года, подготовленном шведским химиком Йёнсом Якобом Берцелиусом. В 1821 Берцелиус взял на себя задачу рассматривать достижения физической науки в течение предыдущего года и представить их в серии ежегодных отчетов. Эти отчёты также были опубликованы в немецком переводе, первоначально К. Г. Гmeliном, а затем Фридрихом Вёлером.

При написании своего обзора в 1835 году Берцелиус выделил из самых разнообразных экспериментальных и теоретических исследований то, что, как он понял, было простым общим явлением [2]. Он дал этому явлению название “катализ”, подчеркнув при этом, что это название призвано выявить конкретное явление, а не дать единое объяснение (действие «каталитической силы») для всех случаев этого явления.

Дёберейнер же обратил своё открытие к практике. Одной из таких целей была эвдиометрия (анализ газов): он смог продемонстрировать ценность его открытия в эвдиометрии на конференции в Галле, и Майкл Фарадей регулярно использовал её для этой цели. Он также использовал платину для получения серной кислоты каталитическим

окислением диоксида серы до триоксида серы, независимо от Перегрин Филлипса, запатентовавшего процесс в Англии в 1831 году, но он не стал масштабировать процесс.

А практическое приложение, связанное с именем Дёберейнера, как это часто бывает, совсем не соответствует масштабу его открытия. Как и Хэмфри Дэви со своей безопасной лампой, Дёберейнер отказался запатентовать своё изобретение, опубликовал все конструкции и не принял предложение от англичанина по имени Робинсон за монопольные права со словами “*Я люблю науку больше, чем деньги*” [5]. К 1828 году только в Англии и Германии использовалось около 20 000 зажигалок *Döbereiner*, и в конце концов, они попали в большинство европейских стран. Несмотря на изобретение безопасных спичек в 1848 году одним из его бывших учеников, Р. К. Бёттгером, зажигалка *Döbereiner* всё ещё использовалась в начале Первой мировой войны. Сам Дёберейнер считал, что можно было “приукрасить [зажигалку] двумя алхимическими символами, а именно львом и змеей, и так расположить, что змея занимает место капиллярной трубки для потока водорода, а открытые челюсти льва, сидящего напротив змеи, держат платину” [6].

В настоящее время область применения благородных металлов настолько широка, что очертить её в рамках одной монографии не представляется возможным. Ниже мы рассмотрим исследования, которые наиболее тесно связаны с вопросами, обсуждаемыми в этой книге.

Очевидно, что перед тем, как широко использовать водород в качестве топлива, необходимо решить различные проблемы, связанные с безопасностью производства, транспортировки и хранения водорода. Одной из основных проблем является нештатное воспламенение, поскольку водород имеет гораздо более широкие пределы воспламенения, чем большинство обычных видов топлива [7]. Одним из типичных источников возгорания является нагретая поверхность. Таким образом, очень важно иметь возможность предотвращать условия, при которых может происходить воспламенение, когда смесь водород-окислитель контактирует с нагретой поверхностью. Как известно, смесь водорода и воздуха, поступающая в камеру сгорания, может воспламениться при контакте с нагретой поверхностью, например, первичного впускного клапана. Воспламенение смеси водород-воздух при сжатии затруднено, и требуется некоторое дополнительное зажигание, например, запальная свеча [8]. Поэтому понятно, что конструкция двигателей требует информации о возможности воспламенения на нагретой поверхности.

Каталитическое горение водорода представляет значительный интерес, поскольку водород используется в устройствах, работающих при относительно низких температурах и способных вырабатывать тепло для бытовых нужд без заметных выбросов  $\text{CO}_2$  и  $\text{NO}_x$

[9]. Для процесса горения водорода катализаторы должны обладать термостабильностью; окисление водорода на них должно происходить без взрыва. Это может быть достигнуто с использованием благородных металлов [10].

Каталитические рекомбинаторы применяются в системах нейтрализации выхлопных газов автомобилей и грузовых автомобилей; они используют окисление продуктов горения для уменьшения токсичных выбросов. Для стимулирования окисления в качестве катализаторов используют благородные металлы, такие как Pt, Rh, Ru и Pd. При этом катализаторы на основе Pt недостаточно эффективны для окисления метана; вместе с тем Pd катализатор обеспечивает более высокую конверсию метана [11].

И в настоящее время особенности каталитического действия благородных металлов являются предметом активных научных дискуссий. Благородные металлы по-разному влияют на воспламеняемость смесей водород - метан. Например, ранее было показано, что температура воспламенения смеси 40% H<sub>2</sub> - воздух над металлическим Pd (700 °С, 1 атм) на ~ 200 °С меньше, чем над поверхностью Pt (260 °С, 1 атм) [12]. Кроме того, Pd воспламеняет стехиометрические смеси (30 ÷ 60% H<sub>2</sub> + 70÷40% CH<sub>4</sub>) + воздух ( $\phi = 1$ , коэффициент избытка топлива  $\theta$  - доля топлива в смеси с воздухом:  $\theta H_2 + 0.5 (O_2 + 3.76 N_2)$ ); металлическая Pt не может воспламенять эти смеси до 450 °С, т.е. Pd более эффективен, чем Pt. Мы также показали, что ячеистая структура фронта пламени при возгорании Pd не наблюдается в отличие от поверхности Pt (см. Главу I). Таким образом, Pd представляется более пригодным для рекомбинаторов водорода в АЭС, поскольку каталитические частицы в качестве центров воспламенения, образованные разложением летучего оксида, не могут появиться в газовой фазе в отличие от Pt [13]. Экспериментальная величина эффективной энергии активации каталитического воспламенения над Pt составляет ~ 18 ккал/моль и близка к энергии активации стадии разветвления H + O<sub>2</sub> [7]; значение её для Pd составляет ~ 3.5 ккал/моль, что характерно для поверхностных процессов [12]. Такое значение подразумевает заметную роль темновой реакции расщепления H<sub>2</sub> и O<sub>2</sub>, также называемой «беспламенным горением», которая наблюдается при низких давлениях [14]. Возникновение такой реакции снижает вероятность случайного взрыва. Все вышеперечисленные работы будут подробно описаны ниже.

В литературе описан ряд экспериментальных исследований по изучению воспламенения водорода горячей поверхностью. Виллиамс и др. [15] предложили модель каталитического горения водорода при высоких температурах. Варнатц и др. [16] изучали каталитическое горение и воспламенение водорода с использованием детальных кинетических механизмов поверхностных и газофазных процессов. Дойчманн и др. [17]

исследовали воспламенение топлив на различных каталитических материалах. Их численные расчеты показали, что тот или другой реагент почти полностью покрывает поверхность катализатора перед зажиганием. Очевидно, что детальные механизмы каталитических реакций с участием благородных металлов на современном уровне научного развития носят чисто иллюстративный характер, поэтому полученные авторами численные результаты лишены области применения. В серии экспериментов с очень тонкими каталитическими проволоками Риннемо и др. [18] определили критическую температуру воспламенения водородно-кислородных смесей в зависимости от состава смеси. Калинчак и др. [19] провели аналитическое исследование каталитического воспламенения с использованием упрощенной модели гетерогенных реакций. Результаты перечисленных авторов помимо того, что их количественные расчеты имеют только условное значение, обнаруживают отсутствие общности в концепции температуры зажигания и соответственно, необходимость более глубокого понимания проблемы, поскольку особенности воспламенения водорода над благородными металлами остаются недостаточно экспериментально исследованными.

Известно, что водород и дейтерий образуют бинарные интерметаллические гидриды/дейтериды с палладием, таким образом, предметом исследования в этой работе были особенности воспламенения на поверхностях гидридов благородных металлов. В отличие от многих известных металлических гидридов решетка металлического палладия очень мало деформируется при внедрении водорода, и механические свойства гидрида очень похожи на свойства чистого металла. До настоящего времени система гидрид/дейтерид палладия активно исследуется почти 150 лет. По этой системе опубликованы многочисленные обзоры [20]. В середине прошлого века были зафиксированы первые дифракционные картины  $\beta$ -PdH и  $\beta$ -PdD [21]. Наблюдается «обратный изотопный эффект» [22], при котором более тяжелые изотопы водорода имеют более высокую критическую температуру при прочих одинаковых условиях для H/D/T. Подобные «обратные изотопные эффекты» также можно обнаружить для скорости диффузии изотопов водорода через решетку палладия. При низких температурах изотопы водорода проявляют «обратный изотопный эффект» (где более тяжелые изотопы диффундируют быстрее, чем их более легкие аналоги).

Итак, в соответствии с вышеизложенным настоящая книга посвящена экспериментальным исследованиям горения водорода и дейтерия, в том числе при низком давлении над металлическими Rh, Ru, Pd и Pt, с целью установления зависимостей пределов каталитического воспламенения над поверхностями благородных металлов от температуры и установления управляющих факторов воспламенения газа каталитической

поверхностью. Проведено макрокинетическое исследование химических свойств двух более легких изотопов водорода (протия и дейтерия), растворенных в родии и палладии, а именно исследование влияния гидридов и дейтеридов благородных металлов на горение водорода и дейтерия.

В этой связи любопытно отметить существование достаточно скандальной проблемы «холодного ядерного синтеза», поставленной в [23]. В статье предложена возможность «холодного синтеза» при комнатной температуре при электролизе раствора электролита LiOD/D<sub>2</sub>O на палладиевом катоде. В статье [24], опубликованной в Nature 30 лет спустя, резюмируется суть проблемы. Авторы утверждают, что в 1989 году было публично провозглашено будущее производства чистой энергии на основе «холодного синтеза». Однако последующие неудачи с воспроизведением эффекта усилили недоверие научного сообщества, и фактически привели к полной потере интереса к предложенному слабо воспроизводимому эксперименту. Авторы [24], мотивированные возможностью того, что такое суждение могло быть преждевременным, осуществили многопрофильную программу по переоценке результатов эксперимента на повышенном уровне научной строгости. В [24] описаны попытки, которые (ожидаемо) не дали никаких доказательств такого эффекта. Тем не менее, побочным продуктом исследований было новое понимание свойств гидридов металлов и низкоэнергетических ядерных реакций, при этом авторы [24] утверждают, что в этом недостаточно изученном пространстве параметров остается много интересных возможностей.

Одной из основных проблем экономического роста и социального развития в настоящее время является постоянно растущий спрос на энергию [25]. В исследовании Управления энергетической информации США прогнозируется рост потребления энергии в мире на 28% с 2015 по 2040 год [26]. При этом в то время как год от года наблюдается постоянный прогресс в развитии возобновляемых источников энергии, использование ископаемых источников (нефти, угля и природного газа) по-прежнему является доминирующим и остается незаменимым в ближайшем будущем [27]. Среди ископаемых энергетических ресурсов природный газ представляет особый интерес из-за его более высокого содержания энергии (55,7 кДж г<sup>-1</sup>, если он полностью основан на метане в качестве его основного компонента), чем уголь (39,3 кДж г<sup>-1</sup>) и нефть (43,6 кДж г<sup>-1</sup>), а также из-за сокращения выбросов CO<sub>2</sub> (на 50% меньше угля и на 30% меньше нефти). Известно, что разведанные запасы природного газа во всем мире велики, достигнув на конец 2017 года около 193,5 трлн кубометров [28]. В результате за последнее десятилетие до 2017 года на природный газ пришелся самый большой прирост (24%) в основном потреблении энергии, и он был предложен в качестве замены нефти и угля в качестве

будущего ведущего источника энергии на ближайшие 20 лет [29]. Соответственно ежегодно растет число научно-исследовательских и опытно-конструкторских работ по распределению запасов природного газа для его использования в различных отраслях, включая промышленность, жилое хозяйство, энергетику, транспорт и многие другие [30]. Помимо месторождений природного газа, синтетический природный газ также может быть получен в результате газификации угля, метанирования  $\text{CO}_2$  и газификации биомассы [31, 32].

Горение природного газа обычно происходит при температуре выше  $1400\text{ }^\circ\text{C}$  и приводит к образованию вредных продуктов (таких как  $\text{NO}_x$ ,  $\text{CO}$  и полиароматические углеводороды). Влияние  $\text{NO}_x$  на здоровье человека (респираторные заболевания) хорошо известно [33].  $\text{NO}_x$  также оказывает вредное воздействие на окружающую среду, включая образование фотохимического смога и кислотных дождей [34]. По сравнению с обычным пламенным горением наличие катализаторов позволяет снизить рабочую температуру ( $< 1400\text{ }^\circ\text{C}$ ). В зависимости от целевого применения рабочая температура для каталитического сжигания метана может быть дополнительно разделена на относительно более низкий диапазон ( $300\text{-}700\text{ }^\circ\text{C}$ ) и относительно более высокий ( $700\text{-}1400\text{ }^\circ\text{C}$ ). Низкотемпературное каталитическое сжигание метана становится более привлекательным из-за значительного снижения выбросов загрязняющих веществ и длительного срока службы катализатора. Кроме того, многообразие использования и воспроизводимость каталитических эффектов, особенно для катализаторов на основе благородных металлов, сокращаются при высоких температурах. В этой области разработка катализаторов с высокой каталитической активностью, низкой температурой зажигания и приемлемой термостабильностью является сложной проблемой. Большое количество исследований было посвящено разработке катализатора [35, 36] и конструкции реактора [37-39] для каталитического сжигания метана. Катализаторы на основе благородных металлов (например, Pt, Pd и Rh) были широко исследованы благодаря их высокой каталитической активности. В большинстве известных исследований каталитического окисления используют нанесенные на носитель Pt и Pd [40-45], где носителем является главным образом более доступный оксид металла, такой как оксид алюминия [46-49], оксид церия [50, 51] и диоксид кремния [52] или металлы, такие как никель [53], и цирконий [54, 55]. Хотя такие конфигурации являются релевантными для практического применения, остаются недостаточно исследованными как роль, которую играет носитель, так и достоверность кинетических механизмов, объясняющих взаимодействие между благородными металлами, носителем и газообразными реагентами. Сообщается лишь о нескольких работах для чистых благородных металлов без носителя, реагирующих с

ограниченным диапазоном углеводородных топлив [56]. Настоящая книга также посвящена этой проблеме.

В этой связи стоит упомянуть о широко рекламируемой возможности перехода к «зеленой» энергетике, что предполагает отказ от обычных углеводородных топлив. Это сводится к тому, что выбросы в результате деятельности человека и животных загрязняют природу и должны быть минимизированы. Основным аргументом против этого якобы полезного перехода является тот факт, что человечество не обладает достаточно мощными источниками энергии (кроме ядерного оружия, которое, надеемся, не будет использовано ни для каких целей) для воздействия на климат. Такие кампании обычно рождаются в офисах коррумпированных чиновников и связаны с отмытием денег по таким проектам. Хорошей иллюстрацией этого является кампания по запрещению хлорсодержащих фреонов, которые якобы разрушают озоновый слой, завершившаяся подписанием Монреальского протокола. Для обоснования Роуланд и Молина опубликовали неубедительные кинетические схемы и для того, чтобы развеять все сомнения, заинтересованные промышленные группы дали им Нобелевскую премию. Однако, несмотря на запрет, озоновая дыра над Антарктидой, обнаруженная в 1985 году, остается ныне почти такой же большой, как и при подписании Монреальского протокола в 1987 году. Излишне отметить, что в Антарктике отсутствуют крупные промышленные заводы и в особенности холодильные установки. Однако производство широко используемых хлорзамещенных галонов, таких как перспективный ингибитор горения и хладагент дифтордихлорметан, было остановлено, и по существу произошла замена одного поколения фреонов на другое в интересах определенных американских бизнес-групп. Действительно, для потребителей это привело к значительному росту стоимости оборудования и цен на монтажно-сервисные работы [57].

Аналогичным образом происходит навязывание водородной энергетике, и тот факт, что обычные виды топлива - это ископаемые виды уже готового топлива, а водород - это продукт, который требует значительных затрат на его получение, не учитывается [58]. Согласно [35], десятилетний рост средней температуры поверхности Земли, который связан с антропогенными выбросами парниковых газов, в первую очередь  $\text{CO}_2$ , в атмосферу, стимулирует интерес к более широкому использованию «безуглеродных» источников энергии, в частности водорода. Однако водород не является первичным источником энергии, а лишь энергоносителем, а переход на «водородную энергетику» связан не только с высокими капитальными и эксплуатационными затратами на его производство, но и со значительным дополнительным потреблением ископаемых ресурсов и, соответственно, дополнительными выбросами  $\text{CO}_2$  в атмосферу. Поэтому глобальные

позитивные экологические и экономические последствия такого перехода, мягко говоря, неочевидны.

Данная книга посвящена снижению температуры горения углеводородов не только катализаторами на основе благородных металлов, но и добавками водорода. При этом затрагиваются вопросы химических механизмов и газодинамических факторов окисления топлив на катализаторах, границ областей каталитического воспламенения для Pt, Pd, Ru и Rh, выявления наиболее эффективного катализатора для применения в рекомбинаторах водорода, применимости благородных металлов для синтеза нанотрубок. В книге также обсуждаются режимы пространственного развития воспламенения газа над каталитической поверхностью и возможность синтеза нанотрубок на поверхности катализатора, связанные с этими режимами при использовании водородно-углеводородных газовых смесей.

Остановимся более подробно на некоторых из перечисленных выше вопросов.

Следует отметить, что подавляющее большинство газофазных реакций горения имеет разветвлённо цепную природу; явления воспламенения и горения определяются фундаментальными химическими законами. В разветвленно цепной реакции образуются активные частицы, а именно свободные радикалы, число которых быстро растёт за счёт разветвления в звеньях цепи (звено цепи - цикл реакций, в котором число свободных валентностей увеличивается). Поэтому достаточно получить один свободный радикал (например, термически), чтобы радикалы размножились, и это приводит к быстрой реакции цепного горения. Выделение тепла ускоряет разветвление цепей и, наоборот, эта обратная связь играет заметную роль даже в непосредственной близости от пределов горения [59].

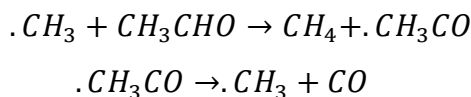
В случае такого цепного воспламенения есть две возможности:

- (1) скорость разветвления превышает скорость гибели активных частиц, что приводит к очень быстрому развитию реакционных цепей;
- (2) скорость окончания больше, чем скорость разветвления, так что цепи не могут развиваться и реакция даже не может иметь места (если, как обычно, скорость образования свободных радикалов довольно низкая). Например, пары фосфора могут оставаться ниже предела воспламенения в течение нескольких дней и находиться в контакте с кислородом без проявления даже следов реакции. Переход из полностью инертного состояния в бурную реакцию (взрыв) может быть легко вызван, например, увеличением давления кислорода или размеров реактора и т.д. [60]. Аналогичные предельные явления наблюдались Хиншельвудом [61] в случае давлений, которые превышают определенный «второй верхний предел» (например, в случае реакции

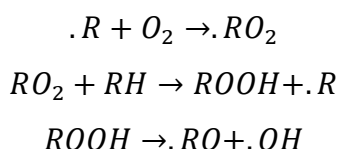
образования воды из кислорода и водорода). Второй верхний предел объяснялся на основе идей, выдвинутых Семёновым и Хиншельвудом относительно конкуренции процесса обрыва цепей в объёме в случае тримолекулярных столкновений и процесса разветвления цепей.

Обратим внимание читателя на то, что, во-первых, свободные радикалы являются химически высокоактивными частицами и поэтому гораздо легче реагируют с молекулами, чем молекулы реагируют друг с другом. Во-вторых, свободная валентность не может исчезнуть в ходе реакции между свободным радикалом и молекулой, что означает, что по меньшей мере один продукт реакции является свободным радикалом. Этот радикал снова реагирует с ближайшей молекулой, так что образуется другой свободный радикал, и, таким образом, может происходить длинная цепь изменений. Поэтому возможны три случая:

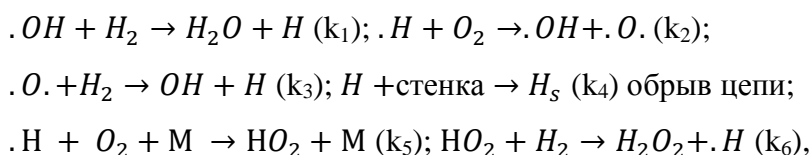
(а) В ходе реакции между радикалом и молекулой может образоваться монорадикал, что приводит к образованию неразветвленной цепи (точка указывает на свободную валентность), например,



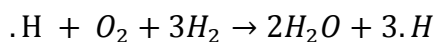
(б) Если основная цепь реакции является неразветвленной, но если из-за мономолекулярного распада продуктов реакции могут образовываться свободные радикалы и, следовательно, новые цепи, то обычно говорят о вырожденном разветвлении. В качестве примера можно рассмотреть образование алкилгидропероксидов:



(в) Во время реакции вместо одной свободной валентности образуются три; каждый из них начинает новую цепь. Результатом является возникновение (довольно упрощенной) разветвленной цепной реакции [62]:



Реакции (1)-(3) соответствуют брутто-процессу:



Обратим внимание, что система водород - кислород является привлекательным объектом исследования, потому что ее детальный механизм реакции достаточно хорошо изучен (в

отличие, например, от окисления углеводов), и потому что она является простейшим реальным процессом горения, перспективным для промышленного использования.

В реакции (5) M представляет собой любую частицу, которая отводит избыточную энергию от относительно малоактивного  $\text{HO}_2$  радикала, реакции которого при низких температурах и давлениях приводят в основном к обрыву реакционных цепей. В этих условиях доля  $\text{HO}_2$ , поступающих в реакцию (6), невелика. При обычных температурах горения  $\text{H}_2$ , превышающих 1000 К, скорость разветвления цепей, реализуемых в реакциях (1) - (3), превышает скорость реакции (5) и тем более превышает скорость тримолекулярного обрыва цепи.

Из-за разветвлённо-цепной природы окисления  $\text{H}_2$  развивающееся горение может происходить в разных кинетических режимах с различными критическими условиями. Разветвленный характер процесса также определяет его чувствительность к малым примесям веществ, реагирующих с активными промежуточными частицами с образованием продуктов, которые не способны участвовать в развитии цепей и, таким образом, приводят к обрыву цепей и к подавлению горения.

Одной из особенностей окисления водорода является наличие трёх критических давлений воспламенения (так называемых пределов воспламенения), образующих область самовоспламенения в координатах P - T. Цепная природа нижних двух пределов в целом установлена (реакции 4 и 5 соответственно). Характер третьего предела, охватывающего давления выше 0.4 атм и увеличивающегося с понижением начальной температуры, все еще обсуждается. Из реакционной схемы видно, что скорости реакций разветвления и развития цепей (1) - (3) пропорциональны первой степени концентрации исходных реагентов. Быстрая реакция (5) пропорциональна квадрату их концентрации. Поэтому при этих температурах выше определенного давления скорость тримолекулярной реакции (5) преобладает над разветвлением, и воспламенение невозможно. Это второй предел самовоспламенения. Выше 850 °K второй и третий пределы не наблюдаются, поскольку реакция (6) играет значительную роль, регенерируя атомарный водород и тем самым уменьшая скорость обрыва, вызванную тримолекулярной реакцией (5).

Рассмотрим упрощенный пример.

Как мы отмечали, цепные реакции происходят через образование активных частиц. Во время реакции количество этих частиц может увеличиваться. Во-первых, активные частицы могут образоваться в результате теплового движения независимо от цепной реакции, поскольку молекулы реагентов могут диссоциировать при столкновении друг с другом; скорость для этого процесса может быть достаточно высокой только для повышенных температур. Во-вторых, может происходить разветвление цепи, то есть

элементарный процесс, включающий один активный атом или радикал, который дает два атома (или свободные радикалы). Ветвление всегда энергетически выгодно. Например, реакция  $H + H_2 \rightarrow 3H$  возможна с точки зрения материального баланса. Однако с точки зрения энергетики эта реакция невозможна, однако реакция  $H + 3H_2 + O_2 \rightarrow 3H + 2H_2O$ , с другой стороны, возможна. Скорость образования активных частиц пропорциональна их концентрации. Наличие источника активных частиц крайне важно и определяет основные особенности цепной кинетики. Появление активных частиц может инициировать разветвление, которое является образованием множества активных частиц, если это возможно термодинамически. Кроме того, всегда существуют процессы, которые приводят к гибели активных частиц. Скорость удаления активных центров из реакции при столкновениях со стабильными молекулами или при диффузии к стенкам сосуда также пропорциональна концентрации активных центров. Когда скорость разветвления цепи становится больше скорости обрыва цепи, возникают условия взрыва; когда условия не существуют, взрыв невозможен. По существу, та же концепция относится и к тепловому взрыву (или тепловому воспламенению). Когда скорость выделения тепловой энергии больше, чем скорость потерь энергии, реализуется условие взрыва.

Однако это не относится к химическому катализу благородными металлами. Повышение температуры, например, каталитической проволоки в водородсодержащей горючей смеси в первую очередь приводит к образованию на проволоке первичных активных центров, инициирующих горение, которое затем распространяется в объем. Ряд экспериментальных свидетельств в пользу этого утверждения приводится ниже в этой книге.

Для нашей упрощенной модели уравнение для временного изменения концентрации активных центров может быть записано в виде

$\frac{d[H]}{dt} = w_0 + f[H] - g[H]$  где  $w_0$  - очень малая скорость возникновения активных центров из молекулярных реагентов,  $f = k_2[O_2]$  и  $g = k_4$  для гетерогенного обрыва цепи или  $k_5[O_2][M]$  для гомогенного обрыва цепи на втором пределе воспламенения [7, 60].

Обозначая  $f - g = \varphi$ , мы получим  $\frac{d[H]}{dt} = w_0 + \varphi[H]$ . Изменение внешних условий (температура, давление) вызывает изменения как  $f$ , так и  $g$ . Поскольку для гибели атома активного водорода  $H$  не требуется энергии активации, константа, характеризующая образование новых активных центров при разветвлении цепи, обычно имеет более сильную температурную зависимость, чем скорость обрыва цепи. Таким образом, разность  $f - g$  изменяется по мере повышения температуры. При низких температурах эта разность отрицательная, а при высоких - положительная. Таким образом, в зависимости от

знака  $f - g$  вид решения резко изменяется. Температура, при которой  $\varphi$  равно нулю - критическая температура, ниже которой воспламенение невозможно. Эти качественные соображения объясняют наличие области воспламенения горючей смеси при фиксированном начальном давлении, когда начальная температура проходит через критическое значение, соответствующее  $\varphi = 0$ .

Как было указано выше, природа третьего предела самовоспламенения смесей  $H_2 + O_2$  обсуждается до настоящего времени. Ниже выделены некоторые актуальные вопросы и представлены результаты, которые показывают, что особенности воспламенения  $H_2$  в воздухе в области третьего предела воспламенения  $P_3$  зависят не только от состава смеси, но и от материала поверхности реактора и от количества химически активной добавки. Установлено, что процесс воспламенения смесей при атмосферном давлении начинается с возникновения первичного центра на наиболее химически активном участке поверхности, который инициирует распространение пламени. Другими словами, природа третьего предела воспламенения определяется рядом факторов, включая каталитические свойства и состояние поверхностей, как реактора, так и других объектов в реакторе.

Известно, что данные о пространственном развитии самопроизвольного воспламенения горючих газов при контакте с нагретой поверхностью представляют практический и научный интерес в связи с использованием водорода в качестве топлива в двигателях и других силовых устройствах. Экспериментальные исследования воспламенения проводят, как правило, в статических условиях, когда исследуемую смесь быстро напускают в нагретый вакуумированный реактор. Считается, что воспламенение водорода при низких давлениях ( $< 10$  Торр) в нагретом реакторе вблизи нижнего предела давления происходит однородно по объему реактора [60].

В [63] показано, что однородное воспламенение смеси  $2H_2 + O_2$  может наблюдаться только при давлениях  $< 10$  Торр (при давлениях ниже 10 Торр опыты не проводили). При увеличении суммарного давления газовой смеси в условиях быстрого напуска газа время прогрева уменьшается, так как скорость потока газа должна быть увеличена для получения большего давления в реакторе. К моменту завершения напуска газа в реакторе образуется среда, в которой различные части газовой смеси имеют различную историю прогрева [64], что облегчает воспламенение газовой смеси вблизи нагретой поверхности реактора. Это означает, что при росте давления (гипотетическое) однородное воспламенение в нагретом реакторе переходит в воспламенение нагретой поверхностью [65-68]. Как установлено в [68], воспламенение стехиометрических и богатых смесей пропана и пентана воздухом при 1 атм в нагретом реакторе начинается с возникновения очага воспламенения на наиболее химически активном участке поверхности, то есть

включает стадии прогрева, локального воспламенения и распространения пламени. В работе [63] исследовано пространственное развитие воспламенения стехиометрических смесей  $H_2$ , метана и изобутена ( $C_4H_8$ ) с кислородом при давлении 10 - 100 Торр и  $T = 750 - 1000$  °К методом высокоскоростной цветной кинематографии. Установлено, что особенности пространственного развития воспламенения определяются материалом и состоянием поверхности реактора. Численное моделирование [13] показало, что поток активных центров от поверхности к объему приводит к неоднородному развитию воспламенения в объеме реактора.

Стимулирующее действие платинового (Pt) покрытия поверхности реактора на скорость окисления  $H_2$  изучено в [69]. В [70] показано, что действие Pt вызвано гетерогенным развитием реакционных цепей, что повышает вероятность воспламенения вблизи поверхности. Следовательно, другим фактором, влияющим на однородность воспламенения, является материал поверхности реактора.

Как известно [7, 71], область самовоспламенения (строго говоря – термического воспламенения) смеси  $2H_2 + O_2$  может быть представлена следующим образом. Повышение температуры реактора выше 820 °К вызывает повышение давления верхнего (второго) предела горения, а затем его исчезновение. При давлениях около 1 атм возникает третий предел самовоспламенения ( $P_3$ ), в этом случае давление третьего предела увеличивается с понижением температуры (Рис. 1а). Как предположено в [72],  $P_3$  имеет тепловую природу по поверхности стекла Рутех, но, если стенки реактора покрыты хлоридом калия (KCl),  $P_3$  имеет цепную природу. Согласно [73], третий предел давления воспламенения в нагретом реакторе имеет цепной характер во всех случаях. Краткий обзор работ по горению  $H_2$  при более высоких давлениях и повышенных температурах приведен в [74].

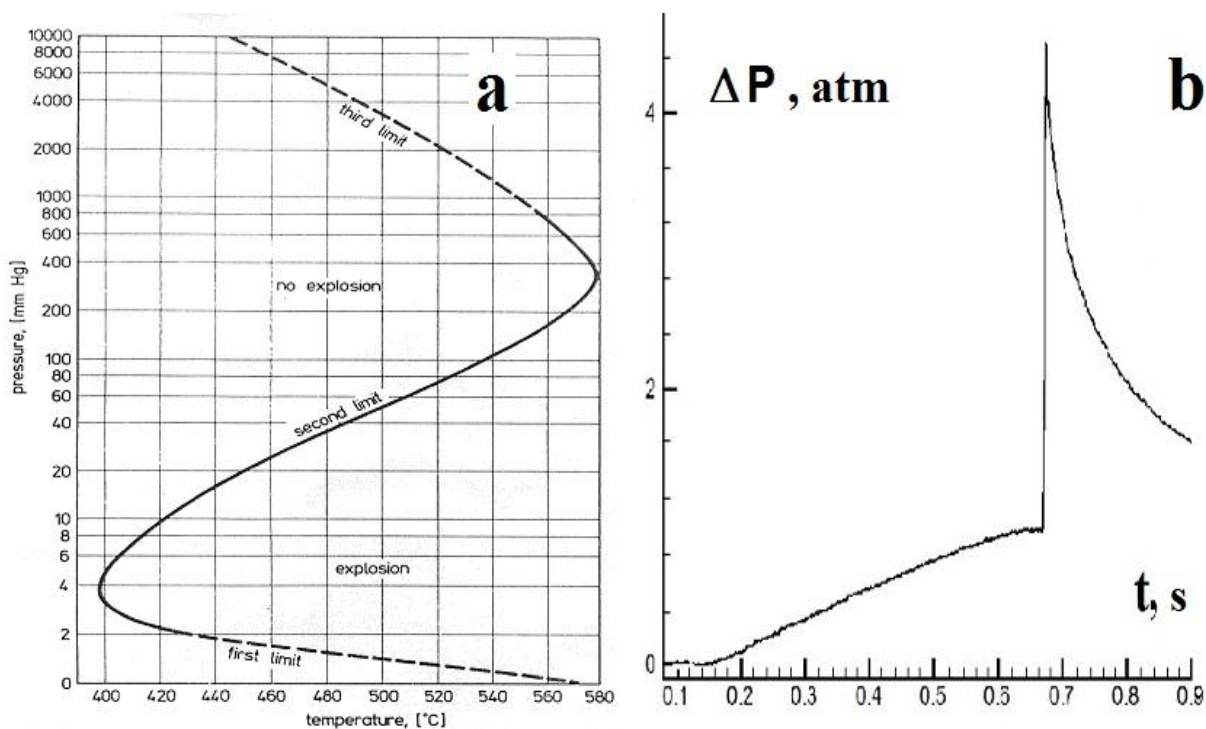


Рис. 1.

- a) Область самовоспламенения смесей  $2\text{H}_2 + \text{O}_2$  [10];
- b) Зависимость давления от времени при воспламенении 40%  $\text{H}_2$  в воздухе (1 атм, 684 °К).

Приведенная ниже информация относится к экспериментальному исследованию пространственного развития воспламенения смесей водород - воздух в нагретом реакторе быстрого напуска при давлении до 2 атм с использованием высокоскоростной цветной киносъёмки, а также установления влияния как добавок пропена [75], так и состояния поверхности на температуру третьего предела воспламенения. Эксперименты проводили с водородо-воздушными смесями в диапазоне  $1 \div 2$  атм и  $T = 500-800$  К. Использовали заранее приготовленные газовые смеси 40%  $\text{H}_2 +$  воздух с (0 - 2%) добавки пропена ( $\text{C}_3\text{H}_6$ ). В ряде экспериментов для визуализации пламени  $\text{H}_2$  использовали добавку 1 - 2% тетрахлорметана ( $\text{CCl}_4$ ). Следует отметить, что добавка  $\text{CCl}_4$  в количествах менее 5% не влияет на горение  $\text{H}_2$  [7]. Эксперименты проводили в нагреваемом реакторе из нержавеющей стали цилиндрической формы длиной 25 см и диаметром 12 см, снабженном съёмными крышками и оптическим кварцевым окном в одной из крышек. Точность измерений температуры составляла  $0.3$  °С. Процесс горения регистрировали с помощью цветной высокоскоростной цифровой камеры Casio Exilim F1 Pro (600 кадров в секунду), чувствительной в спектральном диапазоне 420 - 740 нм через оптическое кварцевое окно. Откачанный и нагретый реактор быстро заполняли газовой смесью из буферного объема высокого давления до необходимого давления. Электромагнитный

клапан использовали для открытия и закрытия газовых коммуникаций. Из-за резкой разницы давлений в буферном объеме и реакторе движение газа в реакторе по [64] приводит к сокращению времени установления равномерного распределения температуры (Рис. 1б). В [64] в аналогичных условиях проводились прямые измерения динамики изменения температуры в центре реактора с помощью тонких термопар. Было показано, что время полного прогрева газовой смеси не превышает 0.3 с. В этом случае формула, учитывающая только кондуктивный теплообмен, дает значительно бóльшую величину около десятков секунд. Давление в процессе напуска и горения регистрировали с помощью датчика давления. В момент открытия клапана включался светодиод, его вспышка фиксировалась камерой. Он позволял определять время задержки  $\tau$  воспламенения по последовательности кадров независимо для каждого отдельного эксперимента. Перед каждым экспериментом реактор промывали теплой дистиллированной водой.

Все эксперименты по высокоскоростной регистрации самовоспламенения показали, что первичный центр воспламенения образуется на поверхности реактора; в каждом последующем эксперименте в тех же условиях место образования исходного центра изменяется (Рис. 2а). Яркие точки на Рис.2а вызваны испусканием частиц горячей сажи в зоне пламени. Это означает, что химическая активность различных участков поверхности меняется от одного воспламенения к другому [12-14]. Следует отметить, что на начальных стадиях процесса горения развитие первичного центра приводит к распространению фронта пламени полусферической формы. Следовательно, скорость распространения пламени может быть определена непосредственно по экспериментальным последовательностям видеоизображений. Очевидно, что наблюдаемая картина возникновения горения соответствует режиму воспламенения нагретой поверхностью [13]. Основная особенность процесса воспламенения заключается в том, что воспламенение происходит на отдельных участках поверхности при одинаковой температуре поверхности реактора.

*Из полученных результатов следует очень важный вывод. Из Рис.2а видно, что процесс, называемый самовоспламенением (хотя на самом деле речь идёт о тепловом воспламенении), протекает неоднородно в пространстве и его закономерности определяются не только температурой реагирующего газа, но и материалом и состоянием поверхности (наличие дефектов, которые иницируют первичные активные центры). Это означает, что классические модели, не учитывающие поверхностную неоднородность и газодинамические особенности распространения фронта реакции, как,*

например, модель, обсуждавшаяся выше, даже качественно не описывают процесс возникновения и развития воспламенения.

Один из вариантов новой модели, учитывающей газодимические факторы при термическом воспламенении, предложен ниже в § 5 Главы I (Рис. 5.7, Рис. 5.8) .

Последовательности видеоизображений пространственного развития воспламенения в стехиометрической н-пентан-воздушной смеси при температуре стенок реактора 649 °К, соответствующих развитию одного из первичных центров, представленных на Рис.2а, показаны на Рис.2б.

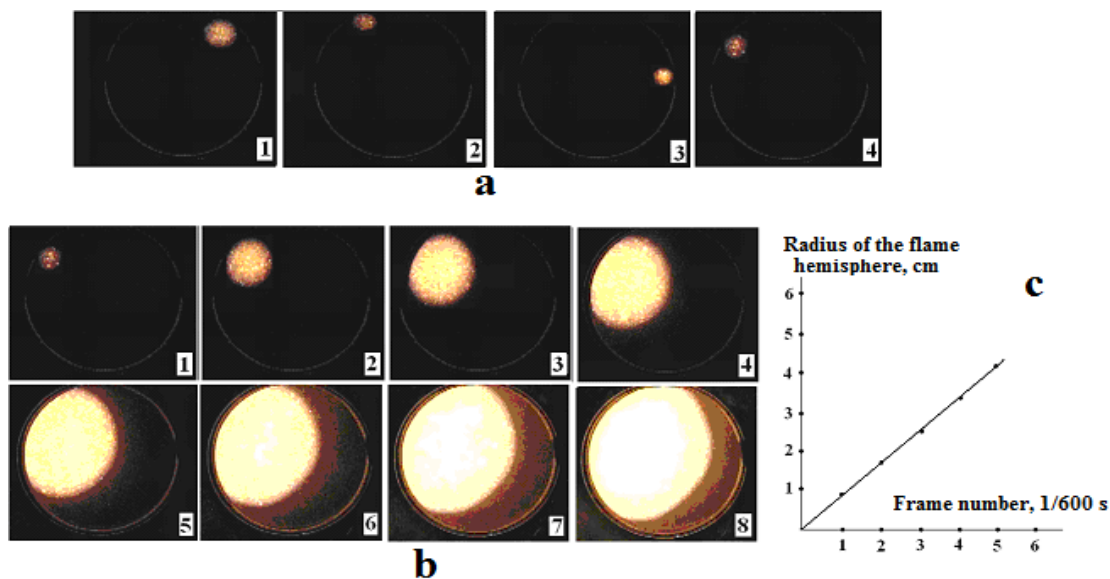


Рис. 2

а) Видеоизображения начальных очагов самовоспламенения в стехиометрических п-смесях н-пентан-воздух в четырех последовательных экспериментах при температуре стенок 1 650; 2 643; 3 645; 4 649 °К. 600 кадров/с,  $P_0 = 1$  атм. Цифры на каждом изображении соответствуют номеру эксперимента.

б) Последовательности видеоизображений пространственного развития воспламенения в стехиометрической смеси н-пентан-воздух при температуре стенок реактора 649 °К, 600 кадров/с.  $P = 1$  атм. Числа на кадрах соответствуют последовательному номеру видеоизображения.

с) Зависимость видимого радиуса полусферического пламени стехиометрической н-пентан-воздушной смеси от времени для рисунка б).

Как видно из рисунка, фронт полусферического пламени развивается из первичного центра воспламенения; затем фронт становится асимметричным по мере появления новых центров воспламенения. В этих сериях экспериментов период задержки воспламенения составлял не менее 7 с, поэтому был практически обеспечен однородный прогрев газовой

смеси в соответствии с прямыми измерениями [7, 64], так как быстрый напуск сокращает время прогрева газовой смеси. Поэтому горение начинается на поверхности стального реактора даже в условиях почти однородного прогрева газовой смеси. Как видно из Рис. 2b, фронт пламени имеет полусферическую форму; зависимость радиуса пламени от времени может быть легко измерена. Давление во время горения регистрировали с помощью датчика давления.

Из временной зависимости видимого радиуса сферического пламени вычисляли нормальную скорость пламени  $U_n = \frac{[dR(t)]}{\varepsilon_T}$ . По максимальному значению давления воспламенения  $P_b$  [7]:  $\frac{P_b}{P_0} = 1 - \gamma(\varepsilon_T - 1)$ ,  $P_0$  - начальное давление,  $\gamma$  - отношения удельных теплоемкостей ( $\gamma = 1.2$  [7]) определяли значение  $\varepsilon_T$ . Типичный результат оценки на примере Рис. 2b показан на Рис. 2с. Экспериментальное значение  $\varepsilon_T$  в эксперименте составляет 3.35, тогда нормальная скорость пламени  $U_n = \frac{[dR(t)]}{\varepsilon_T}$ , определенное на Рис. 2с по изменению видимого радиуса сферического пламени, дает 150 см/с в хорошем соответствии с [7].

В следующих экспериментах установили, оказывает ли поверхность каталитический эффект на воспламенение углеводородов. Для этого в реактор ввели платиновую проволоку диаметром 0.3 мм и длиной 500 мм. На Рис.3 слева показана фотография, показывающая расположение проволоки в реакторе, а также кадры, показывающие первые моменты воспламенения смеси н-пентан-воздух в присутствии каталитической поверхности. Как видно из этих кадров (Рис. 3, кадры 1-4), первичные центры горения возникают на проволоке.

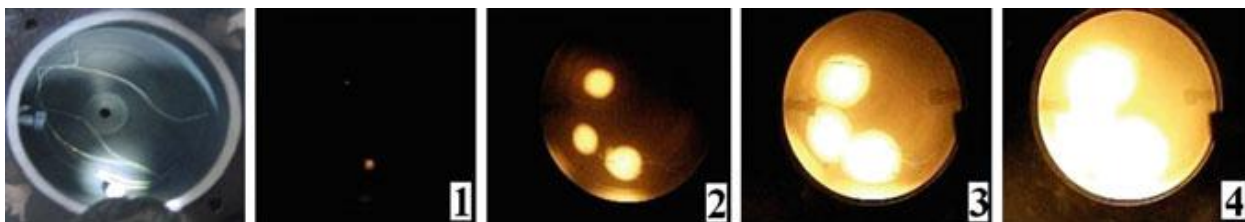


Рис. 3

Слева: расположение платиновой проволоки в реакторе; 1-4 последовательных кадра каталитического воспламенения стехиометрической смеси н-пентан-воздух, регистрируемых со скоростью 600 кадров/с. Исходные условия: стехиометрическая смесь н-пентан-воздух,  $T_0 = 638 \text{ }^{\circ}\text{K}$ ,  $P_0 = 2 \text{ атм}$ .

Чтобы выяснить влияние материала покрытия реактора на величину третьего предела воспламенения  $P_3$  поверхность реактора в некоторых сериях экспериментов покрывали слоем хлорида калия (KCl). Для этого поверхность реактора (за исключением оптического окна) покрывали насыщенным водным раствором KCl (5 мл) и затем откачивали воду. В других экспериментах в реактор помещали платиновую фольгу толщиной 12 x 6 x 0.03 см. Перед каждым экспериментом реактор откачивали до  $10^{-1}$  торр. Общее давление в реакторе регулировали вакуумметром, давление в буферном объеме - манометром. Использовали химически чистые газы и 99,99% Pt.

Эксперименты по термическому воспламенению водородо-воздушных смесей над нержавеющей сталью и KCl показали, что в непосредственной близости от  $P_3$  давление в реакторе достигает ожидаемого значения (Рис.1b), значение периода задержки зажигания  $\tau$  не превышает 0.3 с. Таким образом, короткие значения  $\tau$  могут объясняться гетерогенным иницированием, происходящим либо на поверхности реактора, либо на поверхности малых металлических частиц, образующихся, например, при движении деталей электромагнитного клапана. Воспламенение  $H_2$  при его поступлении в нагретый реактор, содержащий воздух, действительно может происходить на поверхности излучающей частицы, сорванной с поверхности потоком воздуха (Рис.4).



Рис. 4

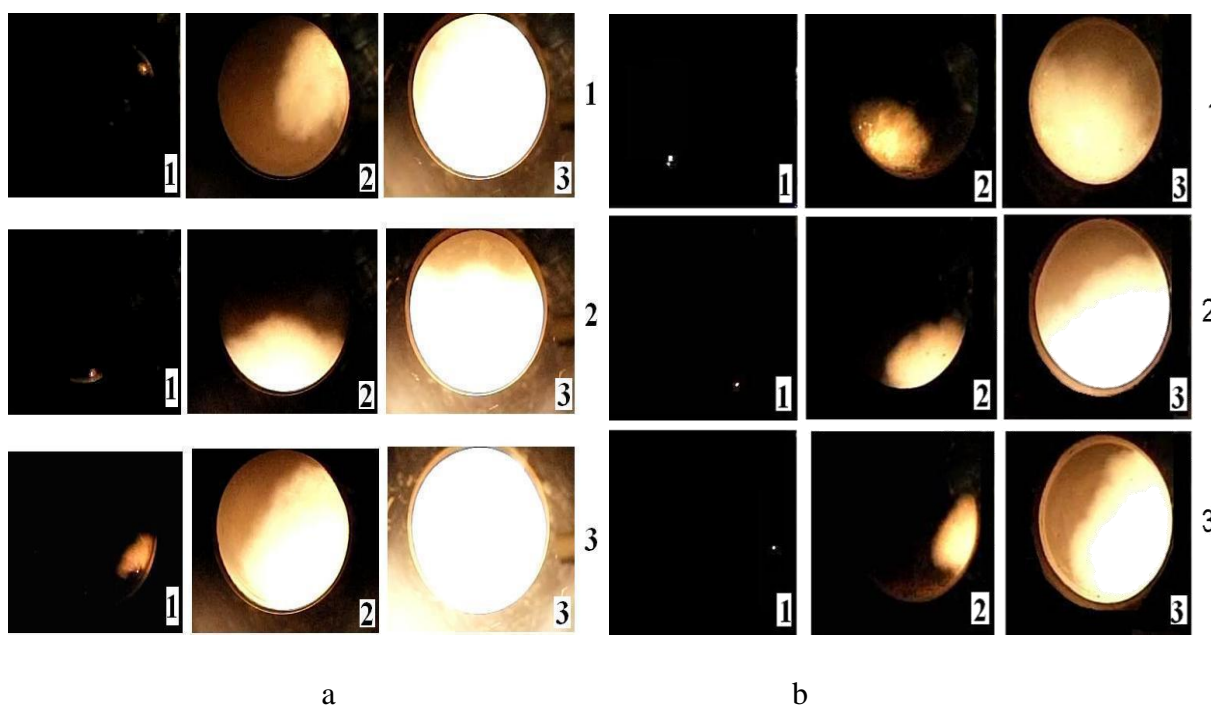
Последовательности видеоизображений пространственного развития воспламенения при напуске  $H_2$  в воздух до 1 атм при температуре стенок реактора 680К, 600 кадров/с до общего давления  $P = 2$  атм. Материал стенки - нержавеющая сталь. Как видно, воспламенение иницируется на частице, нагретой в потоке  $H_2$  [76].

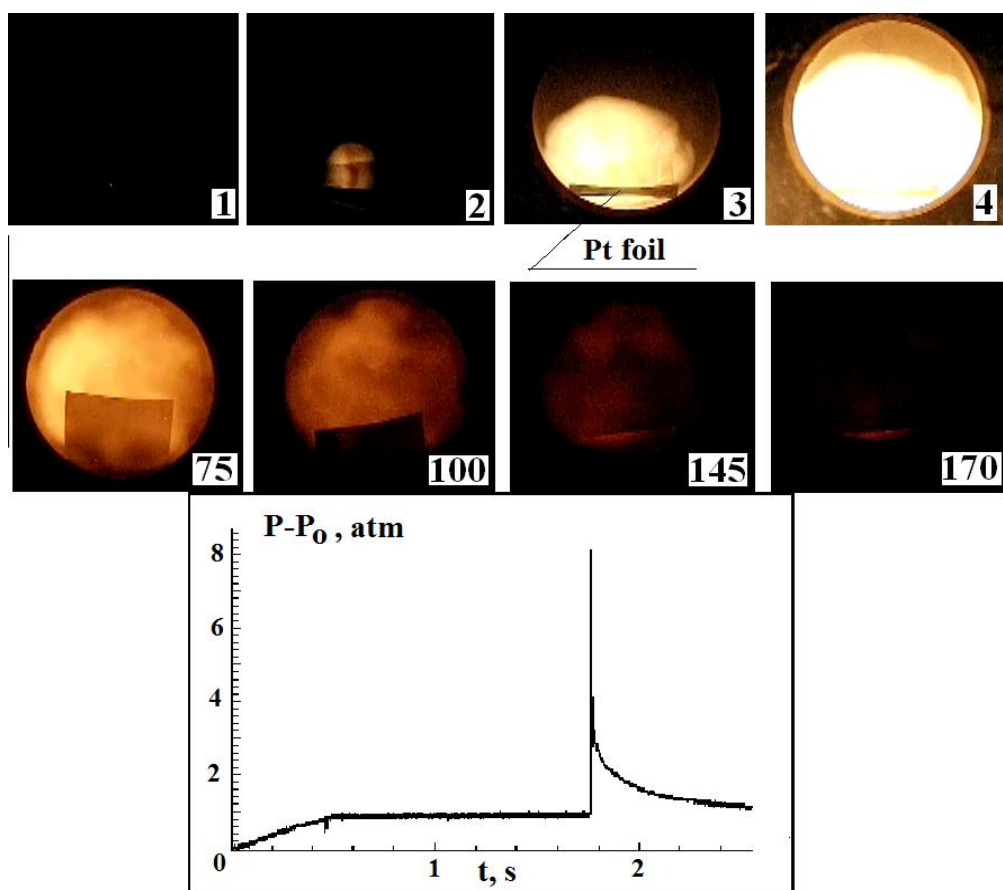
Укажем, что повышение температуры может привести к воспламенению на ранних стадиях напуска газа внутри области воспламенения.

Данные о зависимости  $P_3$  от давления и от содержания  $H_2$  в газовой смеси приведены на рисунке ниже. Считали, что воспламенение произошло, если датчик давления

зафиксировал резкий рост давления после заполнения реактора газовой смесью, а кинокамера - люминесценцию газа. Было показано, что температура воспламенения водородо-воздушной смеси в реакторе из нержавеющей стали увеличивается по мере снижения содержания  $H_2$  в смеси. При повышении давления переход к воспламенению происходит в более узком интервале температур менее  $1^\circ$ . Температура воспламенения смесей водород-воздух в реакторе из нержавеющей стали  $\sim 20^\circ C$  выше, чем в реакторе, покрытом хлоридом калия, и  $\sim 170^\circ C$  выше, чем в реакторе, содержащем фольгу Pt. Этот результат означает, что  $P_3$  зависит от материала поверхности реактора. Также было показано, что при увеличении добавки пропана от 1 до 2% смесь  $40\%H_2 + \text{воздух}$  не воспламеняется даже при  $733\text{ K}$  и давлении  $1.9\text{ атм}$ , то есть  $P_3$  резко увеличивается. Это означает, что горение  $H_2$  вблизи  $P_3$  ингибируется небольшой химически активной добавкой.

Все эксперименты, проведенные с помощью высокоскоростной регистрации воспламенения, показали, что первичный центр воспламенения возникает на поверхности реактора, независимо от материала поверхности (Рис.2-5); место возникновения центра в последовательных сериях экспериментов изменяется от одного эксперимента к другому при одинаковых исходных условиях.





с

Рис. 5

а) - последовательности видеоизображений пространственного развития воспламенения в смеси  $40\% \text{H}_2 + \text{воздух} + 1\% \text{C}_3\text{H}_6 + 1\% \text{CCl}_4$  при температуре стенок реактора  $698 \text{ }^\circ\text{K}$  1),  $710 \text{ }^\circ\text{K}$  2),  $725 \text{ }^\circ\text{K}$  3), 600 кадр ов/с.  $P = 1 \text{ atm}$ . Материал стенки - нержавеющая сталь. Цифра на кадре соответствуют номеру последовательного видеоизображения.

б) - последовательности видеоизображений пространственного развития воспламенения в  $40\% \text{H}_2 + \text{воздух} + 1\% \text{C}_3\text{H}_6 + 1\% \text{CCl}_4$  при температуре стенок реактора  $715 \text{ }^\circ\text{K}$  1),  $725 \text{ }^\circ\text{K}$  2),  $735 \text{ }^\circ\text{K}$  3), 600 кадров/с.  $P = 1 \text{ атм}$ . Материал стенки - покрытие KCl. Цифра на кадре соответствуют номеру последовательного видеоизображения.

с) последовательности видеоизображений пространственного развития воспламенения в смеси  $40\% \text{H}_2 + \text{воздух}$  при температуре стенок реактора  $523 \text{ }^\circ\text{K}$ , 600 кадров/с.  $P_0 = 1 \text{ атм}$ . Фольга Pt помещена в реактор из нержавеющей стали. Её движение при взрыве хорошо видно на кадрах 75, 100. Как видно из кадров 145-170, Pt фольга раскаляется в ходе реакции. Цифра на кадре соответствуют номеру последовательного видеоизображения. Ниже приведена зависимость изменения давления от времени при воспламенении.

Мы видим, что химическая активность различных поверхностных участков меняется от одного эксперимента к другому [68]. Отметим, что в отличие от начальной стадии горения углеводородов, когда развитие первичного одиночного центра горения приводит к распространению фронта пламени полусферической формы [68], распространение пламени водорода от первичного центра на поверхности даже в присутствии ингибитора носит турбулентный характер (Рис.4, 5). Поэтому из эксперимента можно определить только среднюю скорость распространения пламени. Основной особенностью наблюдаемых процессов является то, что воспламенение происходит на отдельных участках поверхности при одинаковой температуре поверхности реактора; эти участки варьируются от одного эксперимента к другому (Рис.5), что соответствует режиму зажигания нагретой поверхностью [65-67], а не режиму объёмного однородного воспламенения.

Значения  $\tau$  приводят нас к тому же выводу. Хотя над нержавеющей сталью и КСl  $\tau$  не превышает 0.3 с с учетом времени напуска, значение  $\tau$  над Pt фольгой составляет  $0.5 \div 1.2$  с. Это означает, что над нержавеющей сталью и КСl газовая смесь не прогревается равномерно (период прогрева превышает 0.3 с, см. эксперимент выше), но над Pt фольгой происходит равномерный нагрев (Рис. 5с). Заметим, что из-за отсутствия воспламенения ( $P_3$  не достигается, см. Рис. 1а) в непосредственной близости от  $P_3$  горючий газ в реакторе, очевидно, равномерно прогревается, т.е. мы получаем надежные значения  $P_3$  при подходе по температуре «снизу». В непосредственной близости от  $P_3$ , но выше его значения, воспламенение происходит локально на всех исследуемых поверхностях.

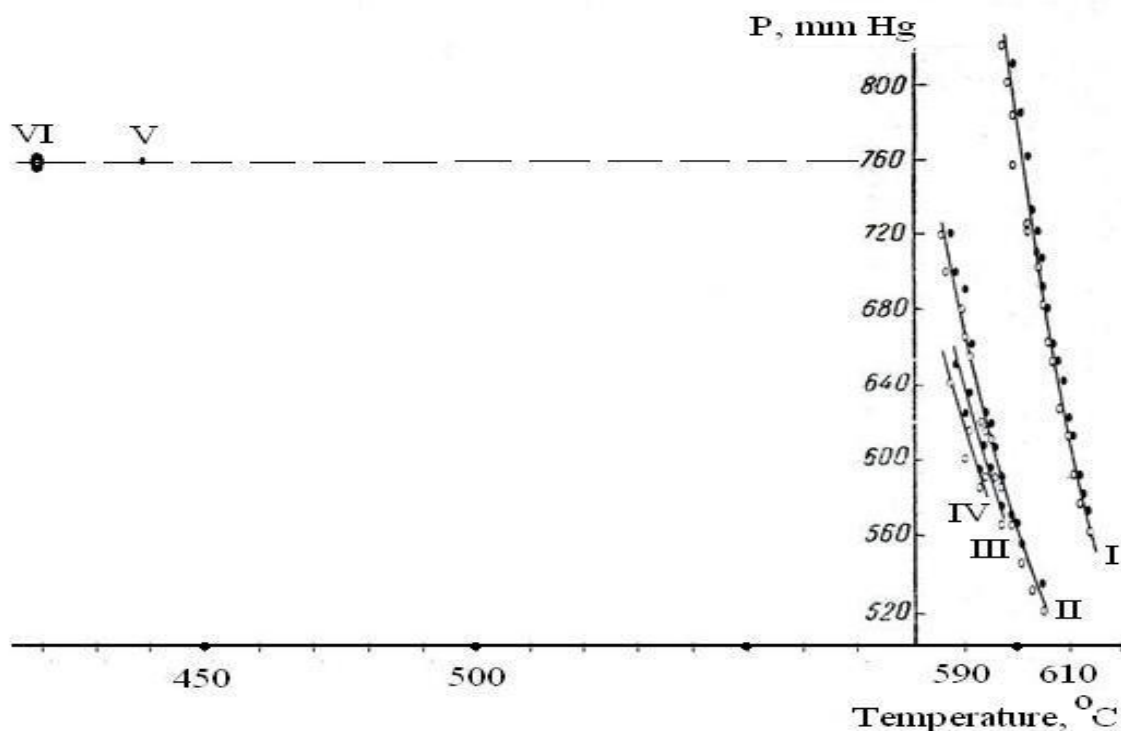


Рис. 6.

Зависимости  $P_3$  смеси  $2H_2 + O_2$  от температуры из [72] (I - IV) - I- эксперименты в реакторах с KCl покрытием, II- эксперименты в реакторах из пирекса, III - эксперименты в реакторах из пирекса  $2H_2 + O_2 + 2\% H_2O$ , IV- эксперименты с добавлением смеси во время реакции, диаметр реактора = 4 см V, VI - значения третьего предела давления, полученные в настоящей работе для  $40\% H_2 + \text{воздух} + 1\% C_3H_6 + 1\% CCl_4$  для покрытий KCl и нержавеющей стали, диаметр реактора  $d = 12$  см.

Сравним значения  $P_3$ , полученные в [75], с имеющимися литературными данными. На Рис. 6 сравниваются значения температур при  $P_3 = 1$  атм для смесей  $40\%H_2 + \text{воздух} + 1\% C_3H_6 + 1\% CCl_4$  [75] и смесей  $2H_2 + O_2$  [72]. Вызывает интерес тот факт (Рис. 6), что температуры воспламенения, полученные методом быстрого напуска газа, на  $\sim 160^0$  меньше, чем полученные в [72]. Очевидно, что для наших экспериментальных условий температуры воспламенения на  $P_3 = 1$  атм должны быть ещё ниже без ингибитора и при замене воздуха кислородом, чем те, которые представлены на Рис. 6.

Заметные различия в значениях температур, очевидно, связаны с различными экспериментальными методами, используемыми в данной работе, когда горячий реактор был заполнен предварительной подготовленной газовой смесью, и [72], в котором газовая смесь была подготовлена в горячем реакторе при температуре близкой к температуре воспламенения. С этой целью в [72] горячий реактор был заполнен сначала  $H_2$ , и затем кислородом, который натекал через тонкий капилляр в течение 4 с, таким образом величины  $\tau$  достигали 30 с. Можно предположить, что с использованием методики [72] кислород мог уже реагировать во время натекания в поверхностных реакциях, т.е. состав газовой смеси во время зажигания по существу отличался от начального. Поэтому величина  $P_3$ , полученная методикой [72], может относиться к смеси некоторого другого состава. Укажем, что в [72], анализ газового состава смеси во время эксперимента не проводили.

Результаты эксперимента показывают, что, как и при горении углеводородов [68] процесс воспламенения  $H_2$  около  $P_3$  является зажиганием химически активной горячей поверхностью, которое сопровождается распространением пламени в объем. Это означает, что при численном моделировании воспламенения смесей  $H_2 - \text{воздух}$  вблизи  $P_3$  невозможно ограничить рассмотрение анализом равномерно распределенной задачи. Также необходимо рассмотреть возможность образования центров воспламенения на поверхности наряду с учетом кинетики горения в газовой фазе, т.е. учитывать и гетерогенные процессы (см. §5 Главы I).

Укажем, что в рамках существующих представлений переход через критическое условие воспламенения должен сопровождаться существенным ростом периода задержки (индукции)  $\tau$ . Однако это наблюдается только на каталитической поверхности Pt, вероятно, потому что при сравнительно низких температурах ( $\sim 520$  °K) реакция зарождения цепей  $w_0$  на платине (определяющая величину  $\tau$  [60]) имеет самую низкую энергию активации по сравнению с нержавеющей сталью и KCl. Как видно из наших экспериментов, скорость реакции вблизи  $P_3$  над нержавеющей сталью и KCl изменяется скачкообразно в очень узком температурном интервале  $\sim 1^\circ$ , таким образом воспламенение инициируется поверхностью. Действительно, интервал  $1^\circ$  слишком мал для сильного изменения скорости объёмной реакции. Можно предположить, что имеет место резкое изменение реакционной способности определенных элементов поверхности (дефектов и т.д.) во время перехода через критическое состояние.

Резюмируя, отметим, что особенности воспламенения  $H_2$  в воздухе в области  $P_3$  зависят не только от состава смеси, но также и от материала поверхности и количества химически активной добавки. Впервые наблюдали сравнительно длительные времена задержки воспламенения смеси 40%  $H_2$  + воздух при 1 атм над поверхностью Pt. Установлено, что процесс воспламенения смесей  $H_2$  с воздухом при атмосферном давлении начинается с возникновения первичного центра на наиболее химически активном участке поверхности, с которого начинается распространение пламени в объём. Эти результаты будут полезны в ходе дальнейшего представления материала.

Нужно отметить, что при текущем состоянии эксперимента любое сравнение результатов численных вычислений с экспериментальными данными достоверно только в качественном аспекте, например, при качественном моделировании временной зависимости изменения скорости движения границы между исходными и активно реагирующими компонентами. Использование детального кинетического механизма привносит дополнительную неопределенность в моделирование. Значительная часть кинетических параметров недостаточно точна, чтобы сделать разумные выводы на основе вычислений. Проблема полноты используемого набора элементарных реакций всегда является нерешенным вопросом, т.к. может быть пропущена важная реакция, которая неизвестна расчётчику. Кроме того, для уравнений Навье-Стокса для сжимаемой реагирующей среды, которые часто используются для моделирования процессов горения в приближении малого числа Маха, отсутствуют теоремы единственности. Это означает, что согласие между расчетными и экспериментальными данными не является аргументом в пользу согласия между расчётом и экспериментом, поскольку могут существовать

другие наборы управляющих параметров, описывающих те же экспериментальные зависимости [59].

Мы видим, какие трудности возникли еще до того момента, когда мы обратились к рассмотрению гетерогенных реакций на поверхности катализатора. Действительно, всё сказанное выше о гомогенных реакциях также применимо к гетерогенным процессам, особенно в отношении как экспериментального определения скоростей элементарных реакций на поверхности, так и природы самих этих реакций. Кроме того, поскольку имеются зависящие от времени потоки реагентов на поверхность, газодинамические особенности процесса следует учитывать вместе с механизмом гетерогенной реакции, который, как правило, плохо известен.

При введении катализатора в горючую смесь возникают новые критические явления, а именно пределы каталитического воспламенения по температуре и давлению, которые определяются состоянием и историей поверхности катализатора. Возникает еще одно явление, которому пока не уделяется достаточно внимания: зависимость состояния поверхности катализатора от обработки поверхности воспламенениями горючей газовой смеси, проявляющаяся в том, что каталитическая активность необработанной поверхности заметно отличается от каталитической активности поверхности, над которой проводились воспламенения. Это явление и связанные с ним следствия будут рассмотрены в этой книге.

В последнее десятилетие большое экспериментальное и теоретическое внимание уделяется каталитическому горению. Был признан высокий потенциал использования гетерогенных процессов при снижении выбросов загрязняющих веществ, стимулировании воспламенения и обеспечении стабильности горения. Моделирование гетерогенных систем требует совместного учёта реагирующих потоков и взаимодействий газ-поверхность. Цель заключается в достижении количественного понимания каталитического горения. Каталитическое воспламенение часто представляет собой резкий переход от кинетически управляемой системы к системе, управляемой явлениями переноса массы. Поэтому необходимо учитывать сложные взаимодействия химических и транспортных процессов в газовой фазе, а также на поверхности. Таким образом, численное моделирование каталитического воспламенения и сравнение расчетных и экспериментальных результатов представляет собой подходящий инструмент для качественной проверки моделей и предложенных механизмов реакции.

Следует отметить, что существуют некоторые расхождения при анализе проблемы воспламенения легковоспламеняющихся газовых смесей каталитическим материалом. Например, в работе [17] для определения температуры каталитического воспламенения

поток горючей смеси медленно обтекал каталитическую проволоку или фольгу при атмосферном давлении. Температуру катализатора повышали ступенчатым увеличением тока, подаваемого на катализатор, т.е. катализатор нагревали внешним источником. Однако в [18] расчеты температуры каталитического воспламенения сравнивались с данными [17], что некорректно. Кроме того, согласно [18], в условиях течения температура воспламенения смесей  $H_2 - O_2$  над Pd фольгой уменьшается для более бедных смесей; это согласуется с расчетами [17]. Напротив, согласно [77], в статических условиях в нагретом химическом реакторе с Pd проволокой внутри температура каталитического воспламенения смеси  $H_2 - O_2$  увеличивается с увеличением концентрации  $H_2$  в горючей смеси. В [17] рассмотрен детальный механизм адсорбции-десорбции и поверхностного окисления водорода на платине, приведены элементарные константы 23 элементарных реакций.

Очевидно, что данные константы представляют собой скорее оценки, чем экспериментальные данные, поэтому достоверность расчетов несколько сомнительна. Во всех рассмотренных выше работах, а также в [17-19, 78] предполагается, что температура проволоки однородна; это противоречит нашему эксперименту (см. ниже). В настоящее время активно развивается 3D-моделирование каталитических газофазных реакций [79, 80], что представляется несколько преждевременным из-за отсутствия достаточного понимания механизма поверхностных процессов и достоверно измеренных значений их констант скорости. Действительно, современные программные продукты, такие как ANSYS, требуют введения значений в размерной форме, то есть, по существу, требуют знания этих значений. Однако, как мы отмечали выше, при текущем состоянии эксперимента сравнение результатов вычислений с экспериментальными данными имеет только качественный смысл, тогда как численные вычисления, взятые отдельно от эксперимента, не имеют никакого прогностического характера. Также ясно, что детальные механизмы каталитических реакций с участием благородных металлов на настоящем уровне развития науки являются чисто иллюстративными и численные результаты, полученные авторами, имеют (если имеют) довольно ограниченную область применения. Эти факты будут учтены при дальнейшем рассмотрении.

Остановимся на основных вопросах, которые рассмотрены в этой книге.

Глава I посвящена установлению особенностей воспламенения водорода и дейтерия над платиной, палладием, рутением и родием.

Обнаружены неустойчивости при пространственном развитии воспламенения смеси 40%  $H_2$  - воздух, а также установлены температурные зависимости времен задержки зажигания в нагретом реакторе при 1 атм в установке быстрого напуска в присутствии

платиновой фольги или проволоки. Впервые обнаружен режим ячеистого горения гремучей смеси в присутствии Pt проволоки в интервале 270-350 °С. Показано, что этот режим вызван каталитическим действием частиц, содержащих Pt, образующихся в результате разложения летучего оксида платины в газовой фазе. Были проведены экспериментальные исследования горения водорода при низком давлении над фольгой Pd и Pt при общих давлениях от 10 до 180 Торр и начальных температурах 20 ÷ 288 °С. Установлено, что каталитическая активность поверхности Pd выше, чем у Pt фольги. Активность фольги Pd проявляется как в возникновении локальных очагов воспламенения на фольге, так и в темновой каталитической реакции расходования горючей смеси. Установлен сравнительный вклад механизмов как инициирования поверхностной реакцией, ведущей к десорбции активных центров, так и инициирования воспламенения за счет только теплового нагрева поверхностью платины. Показано, что в реакции горения водорода металлическая Pt действует как источник тепла, подобный вольфрамовой проволоке, нагреваемой внешним источником. Однако в рассматриваемом случае Pt нагревается с помощью внутреннего источника, а именно поверхностной каталитической реакции, при этом следует также учитывать, что состав поверхностного слоя изменяется во время воспламенения от оксида Pt ( $PtO_2$ ) к другому составу, проявляя свойства, отличные от  $PtO_2$ . Выполнены экспериментальные исследования горения водорода и дейтерия низкого давления над Rh, Ru, Pd и Pt проволок при давлениях от 10 до 180 Торр и начальных температурах в диапазоне 200 - 500 °С с целью установления зависимостей пределов каталитического воспламенения над поверхностями благородных металлов от температуры и установления управляющих факторов задачи воспламенения газа каталитической поверхностью. Проведено макрокинетическое исследование химических свойств двух более легких изотопов водорода (протия и дейтерия), растворенных в родии и палладии, а именно исследование влияния гидридов и дейтеридов благородных металлов на горение водорода и дейтерия. Выявлено, что поверхности Rh, Ru и Pd, обработанные воспламенениями  $2H_2 + O_2$ , имеют дефекты в виде отверстий, которые расположены на фигурах травления; травящие вещества являются активными промежуточными продуктами окисления водорода. Установлено, что перед воспламенением каталитическая проволока нагревается неоднородно; возникают первичные очаги горения.

*Было обнаружено, что перед воспламенением каталитическая проволока нагревается неравномерно; возникают первичные локальные очаги воспламенения; такие очаги позволяет получить анализ распределённой задачи с использованием уравнений Навье-Стокса для сжимаемой реагирующей среды в акустическом приближении, т.е. с учётом*

*газодинамических факторов. Сказанное относится также к анализу действия химически активной стенки реактора.*

Показано, что Rh является наиболее эффективным катализатором воспламенения гремучей смеси, самая низкая температура воспламенения на покрытой Rh проволокой Pd (Rh/Pd) составляла 210 °С, для Ru/Pd и Pd - 300 °С, для Pt проволоки - 410 °С при общем давлении менее 200 Торр. Установлено, что на проволоках Ru/Pd, Pt и Pd наблюдается явление гистерезиса; а именно, предельное значение каталитического воспламенения, измеренное над проволокой, которая не обработана воспламенениями зажиганиями (процедура повышения температуры снизу из состояния отсутствия воспламенения), выше, чем значение, измеренное при процедуре снижения температуры из состояния каталитического воспламенения. Показано, что Rh является наиболее эффективным катализатором воспламенения  $2D_2 + O_2$ , в этом случае самая низкая температура каталитического воспламенения по сравнению с покрытой Rh проволокой Pd (Rh/Pd) составляет 100 °С; таким образом,  $D_2$  является более легковоспламеняющимся, чем  $H_2$  над Rh и Pd. Полученные результаты свидетельствуют о существовании “кинетического обратного изотопного эффекта”, влияющего на реактивность MeH и MeD, где Me = Rh, Pd.

Глава II посвящена изучению особенностей каталитического воспламенения смесей углеводородов  $H_2 + (C_1-C_6) + O_2/воздух$  с платиной, палладием и родием. Выявлены особенности горения водорода и смесей водорода с метаном над металлическим Pd, в том числе при использовании оптоэлектронного комплекса на основе гиперспектрального датчика и высокоскоростной цветной съёмки. Экспериментально показано, что температура воспламенения смеси 40%  $H_2 +$  воздух над металлическим Pd (70 °С, 1 атм) ниже, чем над поверхностью Pt. Кроме того, проволока Pd инициирует воспламенение смеси (30 - 60%  $H_2 +$  70 - 40%  $CH_4$ ) + воздух, которое не может быть инициировано проволокой Pt того же размера. Это также означает, что проволока Pd более эффективна при инициировании воспламенения, чем Pt проволока. Ячеистая структура фронта пламени во время воспламенения в присутствии провода Pd отсутствует в отличие от результатов, полученных над поверхностью Pt. Это означает, что Pd более подходит для рекомбинаторов водорода на атомных электростанциях, чем Pt, поскольку каталитические частицы не появляются в газовой фазе. Экспериментальное значение эффективной энергии активации процесса над Pd оценивалось в  $(3.5 \pm 1)$  ккал/моль, что характерно для поверхностных процессов. Это указывает на значительную роль темновой реакции расходования водорода и кислорода на поверхности Pd, наблюдаемой непосредственно при низких давлениях. Наличие этой реакции снижает вероятность случайного

воспламенения по сравнению с поверхностью Pt. Обнаружено, что в присутствии лейкосапфира при воспламенении гремучей смеси отсутствует система полос излучения  $H_2O^*$  в диапазоне 570-650 нм и дано возможное объяснение этого эффекта. Объяснено появление дополнительного источника возбужденных молекул воды, излучающих в диапазоне 900-970 нм.

Исследовано горение смесей водород - углеводород ( $C_1-C_6$ , а именно,  $CH_4$ ,  $C_2H_6$ ,  $C_3H_8$ ,  $C_4H_{10}$ ,  $C_5H_{12}$ ,  $C_6H_{14}$ ) с воздухом с  $\theta = 0.6-1.2$  над палладием при общем давлении 1-2 атм. Установлены как особенности распространения фронта пламени в смесях, так и зависимость каталитического предела воспламенения над поверхностью Pd от температуры. Эксперименты выполняли с газовыми смесями (30%  $C_1-C_6$  углеводород + 70%  $H_2$ ) + воздух при  $\varphi = 0.6-1.2$  и давлении 1-2 атм. Экспериментально показано, что температура предела воспламенения над Pd при  $P = 1.75$  атм, измеренная при подходе снизу вверх по температуре, смесей (30% метан + 70% водород) + воздух ( $\theta = 0.9$ ,  $T = 317$  °C) и (30% пропан + 70%  $H_2$ ) + воздух ( $\theta = 1$ ,  $T = 106$  °C) заметно падает после последующих воспламенений до  $T = 270$  °C для смеси  $H_2 - CH_4$  и до  $T = 32$  °C для смеси  $H_2 - C_3H_8$ . Предел каталитического воспламенения возвращается к исходному значению после обработки реактора  $O_2$  или воздухом; то есть возникает явление гистерезиса. Предел каталитического воспламенения смесей (30% ( $C_2$ ,  $C_4$ ,  $C_5$ ,  $C_6$ ) + 70%  $H_2$ ) + воздух над палладием ( $\theta = 0.6, 1.1, 1.2, 1.2$  соответственно) составляет  $25 \div 35$  °C при  $P = 1.75$  атм; эффект гистерезиса отсутствует. Установлено, что бедная смесь 30%  $C_2H_6$  + 70%  $H_2$  + воздух ( $\varphi = 0.6$ ) имеет самую низкую температуру предела каталитического воспламенения: 24 °C при 1 атм. Оценка эффективной энергии активации воспламенения смесей над Pd составляет  $\sim 2.4 \pm 1$  ккал/моль, что характерно для поверхностного процесса. Таким образом, использование Pd катализатора позволяет воспламенять смеси  $H_2$ -углеводород при 1-2 атм при начальной комнатной температуре без внешних источников энергии. Выявлены особенности воспламенения смесей водород-кислород и водород-метан-кислород при низком давлении над горячими проволоками Pd, Pt, нихрома и кантала с целью установления зависимости температуры воспламенения от концентрации топлива, а также оценки вклада каталитических свойств материалов. Было обнаружено, что температуры воспламенения смесей водород-кислород и водород-метан-кислород при низком давлении над нагретыми проволоками Pd, Pt, нихрома и кантала при 40 Торр возрастают при снижении концентрации водорода; только нагретая Pd проволока проявляет выраженное каталитическое действие. Численные расчёты позволили предположить важную роль дополнительной стадии разветвления  $H + HO_2 \rightarrow 2OH$ , в

которой малоактивный радикал  $\text{HO}_2$  заменяется на более активный. Особенности воспламенения стехиометрических н-пентан-воздушных смесей изучены в статическом реакторе быстрого напуска в присутствии металлических Pt и Pd в области отрицательного температурного коэффициента (ОТК). Показано, что в отсутствие благородных металлов термоакустические колебания происходят в области ОТК. В присутствии поверхности Pt, который реагирует с кислородом при температуре пламени и генерирует распространяющиеся в объем каталитические центры, термоакустические режимы теплового воспламенения исчезают; другими словами, каталитическая поверхность Pt устраняет определенную стадию ингибирования кинетического механизма после возникновения холодного пламени, что приводит к исчезновению явления ОТК.

Эта стадия может представлять собой, например, разложение некоторого промежуточного пероксида на поверхности Pt с образованием более реакционноспособного радикала. В пользу сказанного свидетельствует и то, что в присутствии каталитической поверхности (Pd), которая не реагирует при температуре пламени и не генерирует каталитические центры, распространяющиеся в объем, явление ОТК не исчезает. Исследованы газовые смеси (70-40% водород- 30-60% пропан) - воздух ( $\theta = 1$ ) над Pd при общих давлениях 1-2 атм для установления как зависимости периода задержки воспламенения от времени, так и зависимости предела воспламенения над поверхностью Pd от температуры. Установлено, что при воспламенении смесей (70 - 40% водород – 30 - 60% пропан) - воздух ( $\theta = 1$ ) над палладием при общих давлениях 1-2 атм периоды задержки воспламенения сначала уменьшаются с понижением температуры; затем они увеличиваются до тех пор, пока не будет достигнут предел каталитического воспламенения; то есть происходит явление ОТК. Эффективная энергия активации процесса составляет  $E = 2.2 \pm 1$  ккал/моль, что характерно для поверхностного процесса. Таким образом, явление ОТК связано с состоянием поверхности Pd. Обнаружено, что в образце, обработанном воспламенениями, возникают дефекты в виде отверстий, которые ориентированы по фигурам травления поверхности активными промежуточными продуктами. В процессе окисления поверхности Pd образуются молекулы PdO; эти молекулы разлагаются до Pd и  $\text{O}_2$  при температуре продуктов пламени. Это означает, что Pd расходуется в реакции химического травления с активными промежуточными продуктами горения. Этот процесс ограничивает применение палладия в устройствах зажигания. Для установления закономерностей температурных пределов воспламенения благородных металлов и выявления возможности синтеза углеродных нанотрубок из этих газообразных предшественников исследовали воспламенение смесей водород-метан и водород-изобутен над поверхностями Rh и Pd при общем давлении от 80 до 180 Торр и

начальной температуре 200-500 °С. Было показано, что при общем давлении до 200 Торр области каталитического воспламенения на поверхностях Rh и Pd шире для смеси  $2\text{H}_2 + \text{O}_2$ , чем для смесей  $(\text{H}_2 + \text{CH}_4)_{\text{стехиом}} + \text{O}_2$  and  $(\text{H}_2 + \text{C}_4\text{H}_8)_{\text{стехиом}} + \text{O}_2$ ; смеси, содержащие более 50% углеводорода, не воспламеняются. Такое поведение непосредственно связано с образованием углеродсодержащей пленки на поверхности благородного металла, при этом топливо в смесях расходуется в темновой реакции. Было показано, что темновая реакция в смеси  $(80\% \text{H}_2 + 20\% \text{C}_4\text{H}_8)_{\text{стехиом}} + \text{O}_2$  приводит к образованию углеродных нанотрубок диаметром в пределах  $10 \div 100$  нм, при этом благородный металл одновременно выступает в роли нагревателя и катализатора.

Глава III посвящена установлению закономерностей каталитического воспламенения смесей водорода и метана; в ряде экспериментов метан в смеси заменяли этаном, этиленом и н-пентаном.

Выполнено экспериментальное определение температур воспламенения и эффективных энергий активации воспламенения смесей  $(40 \div 70\% \text{H}_2 + 60 \div 30\% \text{CH}_4)_{\text{стехиом}} +$  воздух над Rh в диапазоне температур  $200 \div 300$  °С при общем давлении  $1 \div 2$  атм в статических условиях для того, чтобы установить каталитическую эффективность Rh как перспективного инициатора воспламенения и выявить факторы, определяющие значения эффективных энергий активации и выяснить, существует ли в этой системе явление ОТК.

Показано, что в реакторе, обработанном воспламенениями, температура зажигания смеси  $(70\% \text{H}_2 + 30\% \text{метан})_{\text{стехиом}} +$  воздух над поверхностью родия составляет 62 °С. Результат указывает на потенциал использования родия в качестве катализатора, чтобы заметно понизить температуру воспламенения топлив на основе смесей водород - метан. Обнаружено критическое условие объёмной реакции: воспламенение в объеме происходит при 45%  $\text{H}_2$ , но отсутствует при  $\leq 40\% \text{H}_2$ . Если  $\text{H}_2 \leq 40\%$ , то протекает только темновая реакция; это явление качественно описано нами в §5 Главы I. Показано, что эффективные энергии активации как “верхнего” так и “нижнего” пределов каталитического воспламенения смеси  $\text{H}_2 +$  метан в диапазоне линейности примерно равны  $(2.5 \pm 0.6)$  ккал/моль; это означает, что ключевые реакции, ответственные за возникновение “верхнего” и “нижнего” пределов каталитического воспламенения, являются почти наверное одними и теми же. Показано, что для катализатора Rh/Pd процесс развития цепи наиболее вероятно имеет гетерогенную природу, потому что эффективная энергия активации составляет менее 3 ккал/моль. Осуществлено экспериментальное определение температур воспламенения и эффективных энергий активации воспламенения смесей  $5\% \div 40\% \text{H}_2 -$  воздух над Rh и  $(30 \div 70\% \text{H}_2 + 70 \div 30\% \text{C}_2\text{H}_6$  (или  $\text{C}_2\text{H}_4))_{\text{стехиом}} +$  воздух над Rh и Pd при 1 атм в интервале температур  $20 \div 300$  °С

при статических условиях, чтобы сравнить каталитическую эффективность Rh и Pd и установить факторы, которые определяют величины эффективных энергий активации. Было показано, что полученные величины эффективной энергии активации находятся во взаимном согласии и характерны для поверхностной природы действия Rh; Rh более каталитически активен, чем Pd. Установлено, что при 1 атм НПКВ смеси  $2D_2 + O_2$  над дейтеридом родия заметно ниже, чем у  $2H_2 + O_2$  над гидридом Rh; таким образом, воспламеняемость  $D_2$  над Rh выше, чем  $H_2$  как и при давлениях до 200 Торр. Определены главные особенности каталитического воспламенения на металлическом родии и палладии в ряду смешанных топлив: а именно водород + синтез газ и водород + углеводород (этан, этилен, пропан, н-пентан) + воздух с целью установления роли темного процесса окисления, границ областей каталитического воспламенения и зависимостей эффективных энергий активации каталитического воспламенения от природы углеводорода. Показано, что в условиях наших экспериментов не химическая природа катализатора, но природа углеводорода  $C_2$  в смеси с  $H_2$  является определяющим фактором каталитического воспламенения. Каталитические пределы воспламенения синтез газа над Rh/Pd качественно отличаются от зависимостей для горючих водород - углеводород: у каталитической зависимости «нижнего» предела есть отчётливый максимум, который указывает на сложный механизм каталитического процесса; зависимость Аррениуса  $\ln[H_2]_{lim} \text{ on } 1/T$  не имеет места. Поэтому интерпретация “верхнего” и “нижнего” пределов каталитического воспламенения, данного в литературе, должна быть уточнена. Длительные времена задержки каталитического воспламенения смеси водород – н-пентан - воздух (десятки секунд) и отсутствие их зависимости от начальной температуры позволяют сделать вывод, что каталитическое воспламенение смеси водород – н-пентан –воздух определяется процессом переноса молекул углеводорода на поверхность катализатора. Осуществлены экспериментальные исследования воспламенения смесей водород-метан и водород – метан -кислород над поверхностью Pt при общих давлениях 20 - 180 Торр и начальных температурах 400 – 600 °С, чтобы установить зависимости каталитических пределов воспламенения над Pt от температуры и выявить особенности зажигания смеси водород - метан над Pt в постоянном электрическом поле в отсутствие разряда. Показано, что пределы каталитического воспламенения гремучей смеси и смеси  $(80\%H_2 + 20\%CH_4)_{\text{стехиом}} + O_2$  над Pt проволокой не зависят от приложенного напряжения без разряда до 1200 В. Установлено, что для смесей  $(80\%H_2 + 20\%CH_4)_{\text{стехиом}} + O_2$  приложение электрического поля (1200 В) приводит к исчезновению Pt-содержащих частиц из реакционного объёма, образованных при разложении лабильного оксида платины в газовой фазе, откуда следует,

что эти частицы заряжены. Это может произойти из-за явления хемионизации, наблюдаемого при горении углеводородов и последующей адсорбции заряженных частиц на Pt содержащие частицы. Установлено, что при горении смеси  $(80\% \text{H}_2 + 20\% \text{CH}_4)_{\text{стехиом}} + \text{O}_2$  углеродные нанотрубки практически не образуются в отличие от смеси  $(\text{H}_2 + \text{C}_4\text{H}_8)_{\text{стехиом}} + \text{O}_2$ .

Глава IV посвящена особенностям взаимодействия поверхностей благородных металлов с распространяющимся фронтом пламени. Установлены особенности проникновения фронта пламени разбавленной метан-кислородной смеси в объёмы сложной геометрии в установке лабораторного масштаба. Было показано, что процесс распространения пламени в условном помещении, содержащем внутреннее пространство с двумя отверстиями и легковоспламеняющийся материал внутри, демонстрирует большое разнообразие режимов горения в зависимости от геометрии этого сложного объема. Поскольку предварительный численный расчет ожидаемых моделей распространения пламени не всегда может быть успешным, то реальный эксперимент в лабораторных условиях, предполагающий возможность масштабирования процесса, представляется наиболее информативным. Проведено исследование поведения Pt в пламени горения метана в условиях турбулентного потока. Обнаружено, что при определенных условиях Pt-катализатор может подавлять горение и тем самым проявлять противоположный эффект благодаря высокой эффективности Pt-поверхности, покрытой слоем Pt-оксида в реакции обрыва цепи. Следовательно, кинетические факторы могут быть определяющими даже в условиях высокой турбулентности. Установлены особенности окисления водорода и метана над платиной и палладием при низких давлениях (70÷200 Торр). Значение эффективной энергии активации темновой реакции над Pd оценивается как  $E = 4.1 \pm 1.0$  ккал/моль, что характерно для поверхностного процесса. В наших условиях темновую реакцию на металлической платине не наблюдали. Было показано, что скорость обрыва цепей определяет величину критического диаметра проникновения пламени через Pt или Pd цилиндры; эффективность поверхности Pd в реакции обрыва цепи намного выше, чем Pt.

## Литература

[1] H. Davy, Some new experiments and observations on the combustion of gaseous mixtures, with an account of a method of preserving a continuous light in mixtures of inflammable gases and air without flame, 1817, Phil. Trans. R. Soc. Lond. A V. 107, P.77.

- [2] P.M.D.Collins, The pivotal role of platinum in the discovery of catalysis. The pioneering work of Johann Wolfgang Döbereiner during the 1820s. *Platinum Metal Review*, 1986, V.30, N3, P.141.
- [3] E. Davy, On some combinations of platinum, *Phil. Trans. Roy. Soc.*, 1820, V.110, P.108.
- [4] J. W Döbereiner, Über neu entdeckte höchst merkwürdige Eigenschaften des Platins, Jena, 1823.
- [5] W. Prandtl, *Deutscher Chemiker in der ersten Hälfte des neunzehnten Jahrhunderts*, Weinheim, 1956, P. 49.
- [6] J. W. Döbereiner, *Zur Chemie des Platins*, Stuttgart, 1836, P. 76.
- [7] B. Lewis, G. Von Elbe, *Combustion, Explosions and Flame in Gases*, New York, London, Acad.Press, 1987.
- [8] A. B. Welch and J. S. Wallace, Performance characteristics of a hydrogen-fueled diesel engine with ignition assist, SAE international fuels and lubricants conference and exposition, Tulsa, OK (USA), (1990) SAE Paper 902070.
- [9] K. Persson, L.D. Pfefferle, W. Schwartz, A.Ersson, S.G. Jaras,. Stability of palladium-based catalysts during catalytic combustion of methane: The influence of water, *Applied Catalysis B: Environmental*, 2007, V.74, P.242.
- [10] A. Fernández, G.M. Arzac, U.F. Vogt, F. Hosoglu, A. Borgschulte, M.C.J Jiménez de Haro, O. Montes, A. Züttel, Investigation of a Pt containing washcoat on SiC foam for hydrogen combustion applications, *Appl. Catal. B*, 2016, V.180, P. 336.
- [11] A. W. Petrov, D. Ferri, M. Tarik, O. Kröcher, J. A. van Bokhoven, Deactivation Aspects of Methane Oxidation Catalysts Based on Palladium and ZSM-5, *Topics in Catalysis*, 2017, V.60, P. 123.
- [12] N.M. Rubtsov, V.I. Chernysh, G.I. Tsvetkov, K.Ya. Troshin, I.O. Shamshin, Ignition of hydrogen-methane-air mixtures over Pd foil at atmospheric pressure, *Mendeleev Commun.*, 29 (2019) 469-471.
- [13] N.M. Rubtsov, *Key Factors of Combustion, From Kinetics to Gas Dynamics*, Springer International Publishing, 2017.
- [14] N.M. Rubtsov, V.I. Chernysh, G.I. Tsvetkov, K.Ya. Troshin, O.I. Shamshin, The features of hydrogen ignition over Pt and Pd foils at low pressures, *Mendeleev Commun.*, 2018, V.28, P. 216.
- [15] W.R. Williams, C.M. Marks, L.D. Schmidt, Steps in the reaction  $H_2 + O_2 = H_2O$  on Pt: OH desorption at high temperature, *J. Phys. Chem.* 1992, V.96, P. 5922.

- [16] J. Warnatz, M.D. Allendorf, R.J. Kee, M. Coltrin, A Model of Elementary Chemistry and Fluid Mechanics in the Combustion of Hydrogen on Platinum Surfaces, *Combust. Flame*, 1994, V.96, P. 393.
- [17] O. Deutschmann, R. Schmidt, F. Behrendt, J. Warnatz, Numerical modeling of Catalytic Ignition, *Proc. Combust. Inst.*, 1996, V.26, P. 1747.
- [18] M. Rinnemo, M. Fassihi, B. Kasemo, Experimental and numerical investigation of the catalytic ignition of mixtures of hydrogen and oxygen on platinum. *Combustion and Flame*, 1997, V.111, P. 312.
- [19] V.V. Kalinchak, A.S. Chernenko, M.V. Sikorskyi, A.N Sofronkov, A.V. Fedorenko, Cool Air-Gas Mixtures with Combustible Gas Admixtures Steady Flameless Combustion Delay Time on Platinum Particle (Wire), *Physics and Chemistry of Solid State*, 2018, V.19, P. 53.
- [20] L. Jewell, B. Davis, Review of absorption and adsorption in the hydrogen–palladium system. *Applied Catalysis A: General*, 2006, V.310, P. 1.
- [21] J. E. Worsham, M. K. Wilkinson, C. G. Shull. Neutron-diffraction observations on the palladium-hydrogen and palladium-deuterium systems. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 1957, V.3, P. 303.
- [22] M. Yussouff, B. K. Rao, P. Jena, Reverse isotope effect on the superconductivity of PdH, PdD, and PdT. *Solid State Communications*, 1995, V.94, P. 549.
- [23] M. Fleischmann, and S. Pons, Electrochemically induced nuclear fusion of deuterium. *J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem.* 1989, V.261, P.301.
- [24] C.P. Berlinguette, Y.M. Chiang, J.N. Munday et al., Revisiting the cold case of cold fusion, *Nature*, 2019, V.570, P.45. <https://doi.org/10.1038/s41586-019-1256-6>
- [25] G. Karavalakis, T.D. Durbin, M. Villela, J.W. Miller. Air pollutant emissions of lightduty vehicles operating on various natural gas compositions. *J Nat Gas Sci Eng*, 2012, V.4, P.8.
- [26] U.S. Energy Information Administration. International energy outlook. <https://www.eia.gov/today/inenergy/detail.php?idj32912>. [Accessed 22 September 2014].
- [27] B. Durand, Petroleum, natural gas and coal: nature, formation mechanisms, future prospects in the energy transition. *EDP Sciences*, 2019, P.101.
- [28] Centre for Energy Economics Research and Policy. UK. BP Statistical review of world energy. <https://www.bp.com/en/global/corporate/energy-economics/statistical-review-of-world-energy>. [Accessed 19 April 2019].
- [29] C. Zou, Q. Zhao, G. Zhang, B. Xiong, Energy revolution: from a fossil energy era to a new energy era. *Nat Gas Ind B*, 2016, V.3(1), P.1.

- [30] A.W. Petrov, D. Ferri, F. Krumeich, M. Nachtegaal, J.A. van Bokhoven et al., Stable complete methane oxidation over palladium based zeolite catalysts. *Nat Commun*, 2018, V.9(1), P.2545.
- [31] M. Mehrpooya, M. Khalili, M.M. Sharifzadeh, Model development and energy and exergy analysis of the biomass gasification process (based on the various biomass sources). *Renew Sustain Energy Rev*, 2018, V.91, P.869.
- [32] F. Ahmad, E.L. Silva, M.B.A. Varesche. Hydrothermal processing of biomass for anaerobic digestion-A review. *Renew Sustain Energy Rev*, 2018, V.98, P.108.
- [33] Y.S. Najjar, Gaseous pollutants formation and their harmful effects on health and environment. *Innov Energy Policies*, 2011, V.1, P.1.
- [34] P. Gelin, G.P.M. Primet, Complete oxidation of methane at low temperature over noble metal based catalysts: a review. *Appl Catal B*, 2002, V.39(1), P.1.
- [35] T.V. Choudhary, B S, V.R.Choudhary, Catalysts for combustion of methane and lower alkanes review. *Appl Catal A*, 2002, V.234, P.1.
- [36] Z. Li, G.B. Hoflund, A review on complete oxidation of methane at low temperatures. *J Nat Gas Chem.*, 2003, V.12(3), P.153.
- [37] L.M. Quick, S. Kamitomi, Catalytic combustion reactor design and test results. *Catal Today*, 1995, V.26(3–4), P.303.
- [38] Z. Anxionnaz, M. Cabassud, C. Gourdon, P. Tochon Heat exchanger/reactors (HEX reactors): concepts, technologies: state-of-the-art. *Chem Eng Process*, 2008, V.47 (12), P.2029.
- [39] G. Kolios, A. Gritsch, A. Morillo, U. Tuttlies, J. Bernnat, et al. Heat-integrated reactor concepts for catalytic reforming and automotive exhaust purification. *Appl Catal B*, 2007, V.70(1), P.16.
- [40] H.A. Khan, J. Hao, et al., Catalytic performance of Pd catalyst supported on Zr:Ce modified mesoporous silica for methane oxidation, *Chem. Eng. J.*, 2020, V.397, P.125489.
- [41] G.P.M. Primet, Complete oxidation of methane at low temperature over noble metal based catalysts: a review, *Appl. Catal. B: Environ.* 2002, V.39, P. 1.
- [42] T.G. Bond, B.A. Noguchi, et al. Catalytic oxidation of natural gas over supported platinum: flow reactor experiments and detailed numerical modeling. *Symp. (Int.) Combust.* 1996. P. 1771.
- [43] C. Cullis, B. Willatt, Oxidation of methane over supported precious metal catalysts, *J. Catal.*, 1983, V.83, P. 267.
- [44] G. Acres, A. Bird, et al., The design and preparation of supported catalysts, *Catalysis*, 1981, V.4, P.1.

- [45] C. Cullis, T. Nevell, et al., Role of the catalyst support in the oxidation of methane over palladium, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1: Phyl. Chem. Cond. Ph.*, 1972, V.68, P. 1406.
- [46] A.T. Gremminger, H.W. Pereira de Carvalho, et al., Influence of gas composition on activity and durability of bimetallic Pd-Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts for total oxidation of methane, *Catal. Today*, 2015, V.258, P. 470.
- [47] M. Adamowska, P. Da Costa, Structured Pd/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Prepared by Washcoated Deposition on a Ceramic Honeycomb for Compressed Natural Gas Applications, *Journal of Nanoparticles*, 2015, V.2015, P.1.
- [48] J.A. Federici, D.G. Vlachos, Experimental studies on syngas catalytic combustion on Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> in a microreactor, *Combust. Flame*, 2011, V. 158, P. 2540.
- [49] B. Feng, Y. Zhai, et al., Toward the Mechanism Study of Pd/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Assisted Bioalcohol Combustion in a Flow Reactor, *Energy & Fuels*, 2021, V.35, P. 14954.
- [50] X.I. Pereira-Hernandez, A. DeLaRiva, et al., Tuning Pt-CeO<sub>2</sub> interactions by high-temperature vapor-phase synthesis for improved reducibility of lattice oxygen, *Nat Commun.* 2019, V.10, P. 1358.
- [51] L.-H. Xiao, K.-P. Sun, et al., Low-temperature catalytic combustion of methane over Pd/CeO<sub>2</sub> prepared by deposition–precipitation method, *Catalysis Communications*, 2005, V.6, P. 796.
- [52] G. Pecchi, P. Reyes, et al., Methane combustion on Pd/SiO<sub>2</sub> sol gel catalysts, *J. Catal.*, 1998, V.179, P. 309.
- [53] C.G. Silva, F.B. Passos, et al., Effect of Carburization Conditions on the Activity of Molybdenum Carbide-Supported Catalysts Promoted by Nickel for the Dry Reforming of Methane, *Energy & Fuels*, 2021, V.35, P. 17833.
- [54] G.B. Park, T.N. Kitsopoulos, et al., The kinetics of elementary thermal reactions in heterogeneous catalysis, *Nat. Rev. Chem.*, 2019, V.3, P. 723.
- [55] K. Narui, K. Furuta, et al., Catalytic activity of PdO/ZrO<sub>2</sub> catalyst for methane combustion, *Catal. Today*, 1998, V.45, P. 173.
- [56] A.E. Shilov, G.B. Shul'pin, Activation and catalytic reactions of saturated hydrocarbons in the presence of metal complexes, Springer Science & Business Media 2001.
- [57] N.M. Rubtsov, A.N. Vinogradov, A.P. Kalinin *et al.*, The features of combustion of hydrogen and methane in oxygen and air in the presence of difluorodichloromethane additives. *SN Appl. Sci.*, 2019, V.1, P.1307.
- [58] V.S. Arutyunov, L.N. Strekova, The potential of hydrogen energy and possible consequences of its implementation. *Oil & Gas Chemistry*, 2021, V. 1-2, P. 8.

- [59] N.M. Rubtsov, *The modes of gaseous combustion*, Springer International Publishing Switzerland 2016, 297 P.
- [60] N.N. Semenov, *On some problems of chemical kinetics and reaction ability*, Academy of Sciences of the USSR, Moscow, 1968, 686 P. (in Russian).
- [61] C. N. Hinshelwood and H. W. Thompson, *The kinetics of the combination of hydrogen and oxygen*, Proc. Roy. Soc. London, 1928, A118, 170.
- [62] V.V.Azatyanyan, A.G.Merzhanov. *Branching chain nature of hydrogen combustion at atmospheric pressure*. Rus. J. Phys. Chem. B, 2008, V.27, N 11, P. 93.
- [63] Rubtsov Nikolai M., Seplyarskii Boris S., Chernysh Victor I. and Tsvetkov Georgii I. *Investigation into self-ignition in chain oxidation of hydrogen, natural gas and isobutene by means of high-speed color cinematography*, *Mendeleev Commun.*, 2009, V.19, P.366.
- [64] Borisov A.A., Knorre V. G, Kudrjashova E.L., Troshin K.Ya. *On temperature measurement in an induction period of the ignition of homogeneous gas mixtures in rapid mixture injection static setup*. Russ. J. Phys. Chem. B, 1998, V.17, P.80.
- [65] Ya. B. Zel'dovich, G. I. Barenblatt, V. B. Librovich and G. M. Machviladze, *Mathematical Theory of Combustion and Explosion*, Nauka, Moscow, 1980 (in Russian).
- [66] D. A. Frank-Kamenetsky, *Diffusion and Heat Transfer in Chemical Kinetic*, Nauka, Moscow, 1967 (in Russian).
- [67] A. G. Merzhanov and B. I. Khaykin, *Theory of Combustion Waves in Homogeneous Media*, ISMAN RAS, Chernogolovka, 1992 (in Russian).
- [68] N..M.Rubtsov, B.S.Seplyarsky, K.J.Troshin, G.I.Tsvetkov, V.I.Chernysh, *High-speed colour cinematography of the spontaneous ignition of propane-air and n-pentane-air mixtures*. *Mendeleev Commun.* , 2011, V.21, P.31.
- [69] Azatyanyan, V.V., Pyatnitskii, Y.I., Boldyreva, N.A.: *Detection of chemoluminescence during oxidation of hydrogen-containing compounds on the surface of platinum metals*. Rus. J. Fiz. Khim. A, 1988, V. 67, P.235.
- [70] Azatyanyan V.V., *Heterophase development of chains in processes of combustion and pyrolysis*. Rus. J. Fiz. Khim. A, 1998, V.72, P.199.
- [71] J.Warnatz, U.Maas, R.W.Dibble, *Combustion: Physical and Chemical Fundamentals, Modeling and Simulation, Experiments, Pollutant Formation*, 3<sup>rd</sup> edn, Springer-Verlag, Berlin, 2001.
- [72] Poltorak V.A., Voevodsky V.V. , *Experimental investigation of the reaction of hydrogen oxidation and the third ignition limit*. Russ. J. Phys. Chem., 1950, V.24, P.299 (in Russian).
- [73] V.V.Azatyanyan, *Chain nature of the third ignition limit of hydrogen-oxygen mixtures at atmospheric pressure*. Russ. J. Phys. Chem. B, 2006, V.8, P.29.

- [74] N.M.Rubtsov, On the chain nature of the third ignition limit of  $2\text{H}_2 + \text{O}_2$  mixture. *Kinet. Catal. (Engl. Transl.)*, 2010, V.51, P.206.
- [75] Macek. A., Effect of additives on formation of spherical detonation waves in hydrogen-oxygen-mixtures, *AIAA J.*, 1963, V.1, P.1915.
- [76] J. W. McBain, Clarence I. Glassbrook, Electrification and luminescence phenomena accompanying desorption of gases from metals. *J. Am. Chem. Soc.*, 1943, **65**, 1908.
- [77] N. M. Rubtsov, A. N. Vinogradov, A. P. Kalinin, A. I. Rodionov, I. D. Rodionov, K. Ya. Troshin, G. I. Tsvetkov, and V. I. Chernysh, Study of Combustion of Hydrogen–Air and Hydrogen–Methane–Air Mixtures over the Palladium Metal Surface Using a Hyperspectral Sensor and High-Speed Color Filming, *Russian Journal of Physical Chemistry B*, 2019, V.13, P. 305.
- [78] C. Trevino, A. Linan and V. Kurdyumov, Catalytic ignition of hydrogen-air mixtures by a thin catalytic wire, *Proceedings of the Combustion Institute*, 2000, V.28, P. 1359.
- [79] O. Deutschmann, Modeling of the Interactions Between Catalytic Surfaces and Gas-Phase, *Catal Lett*, 2015, V. 145, P.272.
- [80] N.Yedala, A.K. Raghu and N.S. Kaisare, A 3D CFD study of homogeneous-catalytic combustion of hydrogen in a spiral microreactor, *Combustion and Flame*, 2019, V.206, P. 441.

## **Глава I**

### **Особенности воспламенения водорода и дейтерия над металлическими платиной, палладием, рутением и родием**

Первая глава представляет читателю описание феноменологических особенностей воспламенения смесей водорода с кислородом или воздухом над благородными металлами.

В этой связи следует сделать важное замечание. Поскольку исследуются количественные особенности процессов воспламенения над каталитической поверхностью, то становится важно управлять состоянием поверхности. Однако невозможно обеспечить контроль на микроуровне для макроскопического образца. В данном исследовании одинаковые образцы проводов и фольги были изготовлены из одних и тех же коммерческих слитков Pt и Pd, а покрытия Rh и Ru были осаждены из коммерческих образцов жидких реагентов одной и той же фирмы. Поскольку тепловые потери на концах образца, где приложены контакты, играют важную роль, образцы использовались достаточной длины и толщины так, чтобы тепловые потери на концах не влияли на результаты экспериментов. Таким образом, длина и диаметр проволок,

используемых ниже, являются такими, для которых увеличение их длины и уменьшение диаметра не влияли на величины измеренных пределов каталитического воспламенения.

*Кроме того, по ходу изложения большое внимание будет уделяться процедурам обработки каталитических поверхностей, которые позволили авторам добиться воспроизводимости результатов.*

В этой Главе обнаружена неустойчивость пространственного развития каталитического воспламенения в смеси 40%  $H_2$  + воздух, а также установлена температурная зависимость времен задержки каталитического зажигания в нагретом реакторе при 1 атм в статической установке быстрого напуска в присутствии платиновой фольги или Pt проволоки. Впервые обнаружен ячеистый режим горения смеси в присутствии Pt проволоки в интервале  $270 \div 350$  °C. Показано, что этот режим вызван каталитическим действием Pt-содержащих частиц, возникающих при разложении лабильного оксида платины в газовой фазе. Выполнены экспериментальные исследования горения водорода над фольгой Pd и Pt при общем давлении  $10 \div 180$  Торр и начальных температурах  $20 \div 288$  °C. Показано, что каталитическая активность поверхности Pd выше, чем Pt. Активность фольги Pd проявляется как в возникновении локальных центров воспламенения на фольге, так и в темновой каталитической реакции расходования горючей смеси. Проведены экспериментальные исследования каталитического воспламенения водорода и дейтерия над Rh, Ru, Pd и Pt проволоками при общем давлении  $10 \div 180$  Торр и начальных температурах  $200 \div 500$  °C. Цель состояла в том, чтобы установить зависимости каталитических пределов зажигания над поверхностями благородных металлов от температуры и установить управляющие факторы при инициировании воспламенения каталитической поверхностью. Выполнено макрокинетическое исследование химических свойств двух более легких водородных изотопов (протий и дейтерий) растворённых в родии и палладии, а именно, исследование влияния гидридов и дейтеридов благородных металлов на воспламенение водорода и дейтерия. Было показано, что на поверхностях Rh, Ru и Pd, обработанных воспламенениями гремучей смеси, образуются дефекты в форме отверстий, которые расположены на фигурах травления образцов; травящими веществами являются активные промежуточные продукты окисления водорода. Обнаружено, что перед воспламенением каталитическая проволока нагревается неоднородно; возникают локальные центры воспламенения.

*Было обнаружено, что перед воспламенением каталитическая проволока нагревается неравномерно; возникают первичные локальные очаги воспламенения; такие очаги позволяет получить анализ распределённой задачи с использованием уравнений Навье-Стокса для сжимаемой реагирующей среды в акустическом приближении, т.е. с учётом*

*газодинамических факторов. Сказанное относится также к анализу действия химически активной стенки реактора.*

Показано, что Rh является наиболее эффективным катализатором горения водорода; самая низкая температура воспламенения наблюдается над поверхностью Rh (Rh/Pd) и составляет 210 °С. Над поверхностями Ru/Pd, Pt и Pd наблюдается явление гистерезиса; а именно, предел каталитического воспламенения, измеренный над проволокой, которую не обрабатывали воспламенениями (ВПКВ – верхний предел каталитического воспламенения, подход по температуре снизу), выше, чем величина предела, измеряемая при уменьшении температуры из состояния каталитического воспламенения (НПКВ – нижний предел каталитического воспламенения, подход сверху). Показано, что Rh – самый эффективный катализатор горения дейтерия. Более правильно говорить о зажигании над гидридами/дейтеридами благородных металлов; таким образом, самый низкий предел воспламенения  $2D_2 + O_2$  над дейтеридом родия составляет 100 °С; таким образом  $D_2$  более реакционноспособен, чем  $H_2$  над Rh и Pd. Полученные результаты указывают на существование “кинетического обратного изотопного эффекта”, который определяет реакционную способность MeH и MeD, где Me = Rh, Pd.

Ключевые слова: зажигание, водород, дейтерий, воздух, окисление, гидриды, родий, рутений, палладий, платина, каталитические пределы, темновая реакция, ячеистый, уравнения Навье-Стокса, сжимаемая реагирующая среда, скоростная киносъемка, гиперспектрометр.

### **§1. Ячеистое горение и задержки воспламенения при горении близких к стехиометрии смесей $H_2$ – воздух над поверхностью Pt .**

Обнаружен ячеистый режим горения 40%-й смеси водорода с воздухом в присутствии платиновой проволоки и фольги в интервале 270-350 °С при атмосферном давлении. С помощью методов рутинной и 4D оптической спектроскопии, позволяющей регистрировать интенсивность оптического спектра одновременно в зависимости от длины волны, времени и координаты, и цветной скоростной киносъемки впервые экспериментально обнаружены ячейки горения, вызванные каталитической неустойчивостью. Установлено, что ячеистый режим определяется каталитическим горением водорода на Pt - содержащих частицах, образующихся при разложении неустойчивого оксида платины в газовой фазе. Показано, что температурная зависимость задержек воспламенения водорода над платиновой проволокой и фольгой как в неподвижном, так и во вращающемся газе соответствует энергии активации  $19 \pm 3$

ккал/моль, близкой к энергии активации разветвления реакционных цепей окисления водорода.

Ключевые слова: окисление водорода, платиновая проволока, фольга, задержка воспламенения, каталитическая неустойчивость, оксид платины

Развитие технологии каталитически стабилизированного горения CS требует разработки катализаторов с повышенной активностью (температура достижения 50% конверсии должна быть меньше, чем 450 °С) и термической устойчивостью. Для этого необходимо понимание природы каталитических поверхностных процессов, знание детального низкотемпературного гомогенного кинетического механизма и его взаимосвязи с механизмом гетерогенных химических превращений. Возникновение гомогенного воспламенения в каталитическом реакторе угрожает целостности катализатора и реактора (и может вызвать их разрушение), поэтому возможность предотвращения такого события представляет первостепенный интерес для дизайна CS реактора. Воспламенение в газовой фазе определяется взаимосвязью гетерогенных и гомогенных факторов (каталитическое расхождение горючего, реакции адсорбции/десорбции с участием радикалов) и, поэтому, надежный контроль гомогенного воспламенения требует знания механизма горения в присутствии катализатора. Особенный интерес представляют турбины, в которых основным горючим является природный газ, но используется CS - стимуляция горения природного газа водородом в присутствии катализатора [1]. Добавление небольших количеств H<sub>2</sub> к природному газу увеличивает эффективность катализатора, стабилизирует горение и предотвращает пульсации пламени. Поэтому знание особенностей каталитического горения водорода является важным шагом для понимания стимулирующего действия водорода при сжигании углеводородных топлив [1-6].

В [3] были обнаружены сравнительно длинные задержки воспламенения в смеси 40% H<sub>2</sub> - воздух над Pt фольгой при общем давлении 1 атм. При этом было установлено, что воспламенение смесей H<sub>2</sub>-воздух при атмосферном давлении начинается с возникновения первичного центра горения на наиболее химически активном участке поверхности, который инициирует распространение пламени в реакторе. Кроме того, как показано в [7], введение платиновой проволоки в реактор устраняет явление отрицательного температурного коэффициента (природа которого до сих пор неясна) при горении стехиометрической смеси н-пентан - воздух, при этом платиновая проволока не оказывает никакого эффекта на время задержки теплового воспламенения смеси при более низких температурах.

Из изложенного выше следует, что в понимании процессов горения над каталитическими поверхностями в настоящему времени имеется довольно много “белых пятен”.

Данный параграф посвящен обнаружению и установлению причин неустойчивости пространственного распространения смеси 40%  $H_2$  - воздух в присутствии платиновой фольги или проволоки с использованием скоростной цветной киносъемки, рутинной оптической и 4D спектроскопии, а также установлению температурной зависимости времен задержки воспламенения указанной смеси в нагретом реакторе при 1 атм в статической установке быстрого перепуска.

### **Экспериментальная часть**

Для экспериментов использовали две установки. В первой установке (установка 1) для регистрации излучения использовались гиперспектрометры и скоростная цветная фотокамера. Наличие гиперспектрометра позволило проводить 4D измерения (регистрируются 1-время, 2-длина волны, 3-интенсивность спектра на данной длине волны, 4-координата излучающего фрагмента источника света). На этой установке были проведены эксперименты по анализу оптических спектров ячеистого горения водорода над платиновой поверхностью.

На второй установке (установка 2) для традиционной регистрации излучения использовался спектрометр СТЭ-1 со скрещенной дисперсией с последующей записью спектра видеокамерой SONY DCR-SR200E, чувствительной в интервале длин волн 420–900 нм, который затем обрабатывали с помощью программы Hesperus 3.0. На этой установке проводились эксперименты по установлению природы излучательной полосы 552 нм, часто регистрируемой в процессах горения.

Установка 1 (Рис. 1.1, 1.2) [8-11] состояла из прогреваемого реактора 1, электромагнитного клапана 2, буферного объема 3, баллона с газовой смесью 4, гиперспектрометра 5, цифровой видеокамеры 6, поворотного зеркала 7, внутренней асбестовой изоляции 8, нагревателя 9, внешней асбестовой изоляции 10, оптического окна 11, датчика давления 12, АЦП преобразователя и компьютера для получения и накопления данных 13, милливольтметра для снятия показаний термопары 14, алюминиевого кольца для предотвращения циркуляции газа 15, схемы искрового воспламенения 16, светодиода 17. Красным цветом на Рис. 1.2б показана линия, вдоль которой проводилась 4D-спектральная съемка. Ширина этой линии порядка 1 мм. Синим кругом отмечен узел тангенциального ввода газа в реактор. Прогреваемый реактор длиной 25 см и диаметром 12 см был изготовлен из нержавеющей стали и снабжен тангенциальным газовым входом

(отмечен синим кругом на Рис. 1.2 а, б), разборными крышками и оптическим кварцевым окном. В экспериментах, в которых требовалось избежать циркуляции газа, обусловленной наличием тангенциального ввода (Рис. 1.2), в реактор перпендикулярно газовому потоку вводили алюминиевое кольцо внешним диаметром 11.2 см и внутренним 11 см.

Точность измерений температуры составляла 0.3 К. Для открытия и закрытия газовых коммуникаций использовали электромагнитный клапан. Откачанный и нагретый до нужной температуры реактор через клапан заполняли газовой смесью из буферного объема высокого давления до необходимого давления. Из-за резкого перепада давлений в буферном объеме и реакторе, в реакторе после срабатывания электромагнитного клапана возникает газовый вихрь, приводящий к сокращению времени установления однородного температурного распределения [8]. Как уже упоминалось, для предотвращения циркуляции газа в реактор вводили алюминиевое кольцо перпендикулярно к потоку газа.

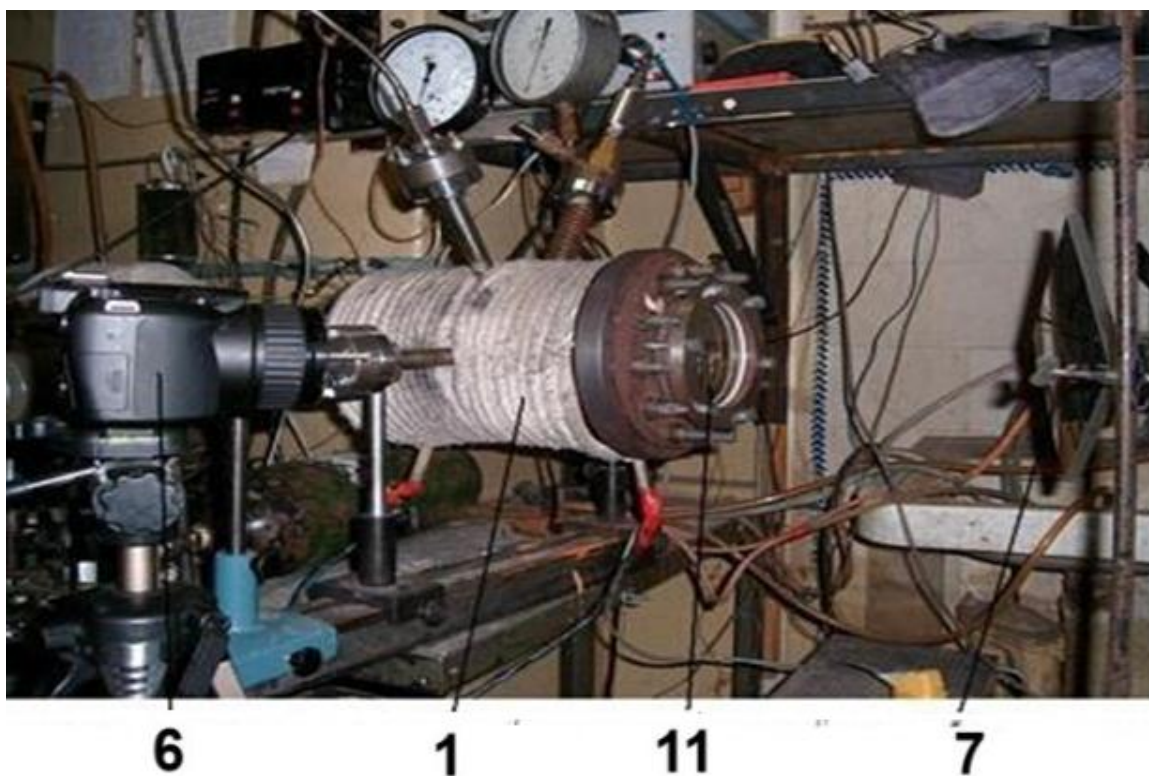


Рис. 1.1. Установка 1, фотография экспериментальной установки .

Отметим, что прямые измерения динамики изменения температуры в центре реактора с помощью тонких термопар были выполнены при подобных условиях в [8]. В этой работе было экспериментально показано, что время нагревания газовой смеси не превышало 0.3 с, причём формула, учитывающая только конвективный прогрев газовой смеси, даёт значение времени прогрева порядка нескольких десятков секунд [9].

В настоящей работе давление в процессе напуска и горения регистрировали с помощью тензорезистивного датчика 'Карат-ДИ', сигнал с которого подавали через АЦП на компьютер. В момент открытия электромагнитного клапана включался светодиод, излучение которого регистрировали кинокамерой. Этот момент принимался за начало отсчета периода задержки воспламенения, что позволяло независимо от измерений давления определять его длительность из последовательности кадров для каждого отдельного воспламенения.

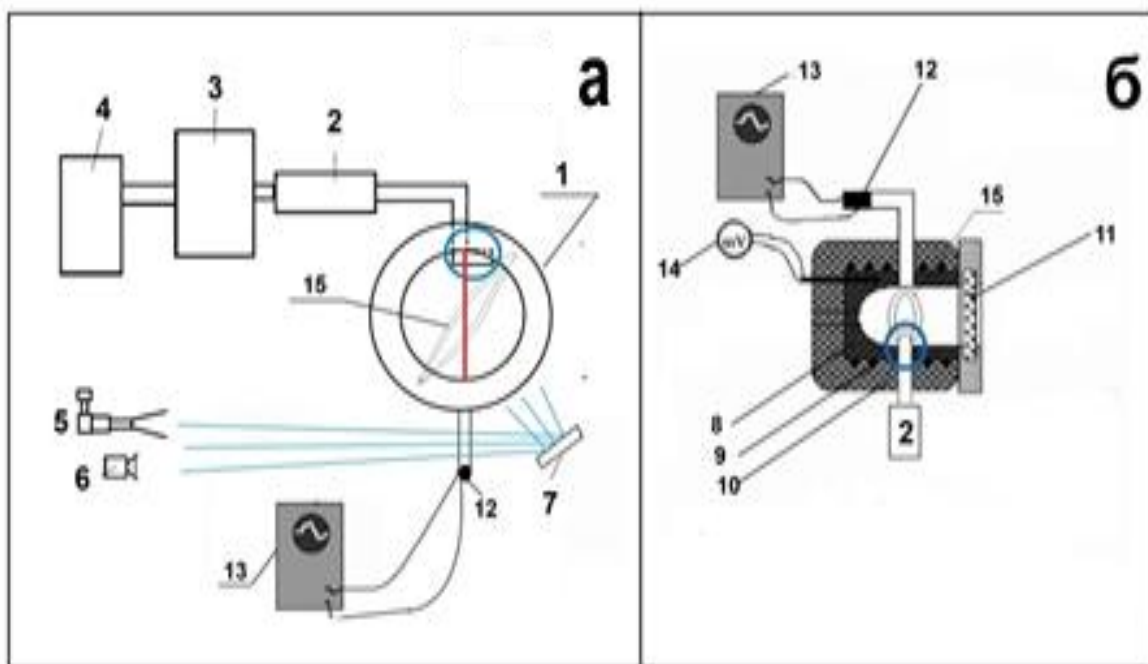


Рис.1.2. Установка 1, а) – схема экспериментальной установки; б) - схема реактора.

Скорости пламени определяли по изменению видимого радиуса сферического пламени, из которого рассчитывали видимую скорость  $V_v$ . Величину степени расширения продуктов горения  $\varepsilon_T$  определяли, как описано во Введении по величине максимального давления, развиваемого в процессе горения смеси  $P_b$  [6]:

$$\frac{P_b}{P_o} = 1 - \gamma(\varepsilon_T - 1)$$

Величину нормальной скорости распространения  $U_n$  определяли из соотношения  $U_n = V_v/\varepsilon_T$  [6].

В реактор установки 1 помещали Pt фольгу размером  $12 \times 6$  см<sup>2</sup> и толщиной 0.3 см или Pt проволоку 15 см длиной и 0.3 см толщиной. Перед каждым экспериментом реактор откачивали до  $10^{-1}$  Торр. Давление в реакторе регистрировали образцовым вакуумметром, а

в буферном объёме – образцовым манометром. Газы (водород, кислород, метан) использовали марки “хч”, чистота Pt составляла 99.99%.

Регистрацию процесса горения осуществляли спектрометром СТЭ-1, снабжённым цветной видеокамерой SONY DCR\_SR200E, или 4D-спектрометром (гиперспектрометром) через оптическое окно в одной из съёмных крышек (Рис. 1.2б). Опыты по скоростной киносъёмке были выполнены с газовыми смесями 40%  $H_2$  + 60% воздух в интервале 270 – 350 °С без циркуляции газа. В данной работе проводили одновременно как видеосъёмку горения цветной скоростной кинокамерой Casio Exilim F1 Pro (частота кадров – 300 - 1200 с<sup>-1</sup>) через окно из оптического кварца (полученный видеофайл записывали в память компьютера и затем проводили его покадровую обработку), так и регистрацию гиперспектрометром процесса горения (Рис 1.2а), и в дальнейшем сравнивали полученные данные.

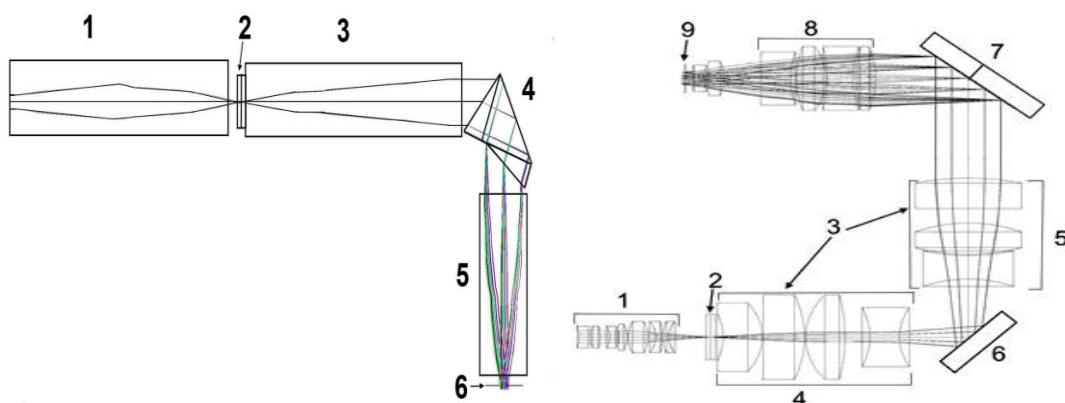


Рис. 1.3. Слева. Путь луча в гиперспектральном модуле ВИД-ИКЗ.

1 - входной объектив, 2 - блок диафрагм со щелью, 3 - коллиматор, 4 - рассеивающий элемент, 5 - объектив камеры, 6 - матрица фотоприемника

Справа. Оптическая система гиперспектрометра БИК.

В гиперспектрометрах могут использоваться различные диспергирующие элементы: дифракционная решетка, голографическая решетка, призма, комбинация призм, комбинация оптических клиньев и др. Основанный на призме дизайн использовался в случае ВИД - спектрометров (Рис. 1.3, слева), основанный на дифракционной решётке - в спектрометрах БИК (Рис. 1.3, справа). Гиперспектрометр БИК содержит входной объектив 1, блок 2 диафрагм, коллиматор 3, состоящий из двух секций 4 и 5. Эти секции установлены под углом друг к другу, оптимальное значение угла поворота - 90°. Зеркало 6 размещено между коллиматорными секциями 4 и 5. За коллиматорной секцией 5 установлен диспергирующий

узел, выполненный в виде дифракционной решетки 7. Далее вдоль траектории лучей устанавливают объектив 8 и матрицу фотоприемников 9.

В настоящем параграфе измерения проводились с использованием ВИД-ИКЗ гиперспектрометра [12-15] и его модифицированного варианта (в нем вращалась фотоприемная матрица, и за счёт этого стало возможным программно управлять углом обзора и, соответственно, частотой кадров). Внешний вид обоих устройств, установленных на поворотном устройстве, показан на Рис. 1.4, а конструкция (одинаковая для обоих устройств) представлена в [13-15]. Оптическая компоновка гиперспектрометра приведена в [14, 15]. ВИД-ИКЗ гиперспектрометр имеет лучшее спектральное разрешение, а модифицированный ВИД-ИКЗ гиперспектрометр имеет лучшее пространственное и динамическое разрешение. Использование сразу двух приборов позволило выявить новые особенности процесса горения водорода над поверхностью платины.

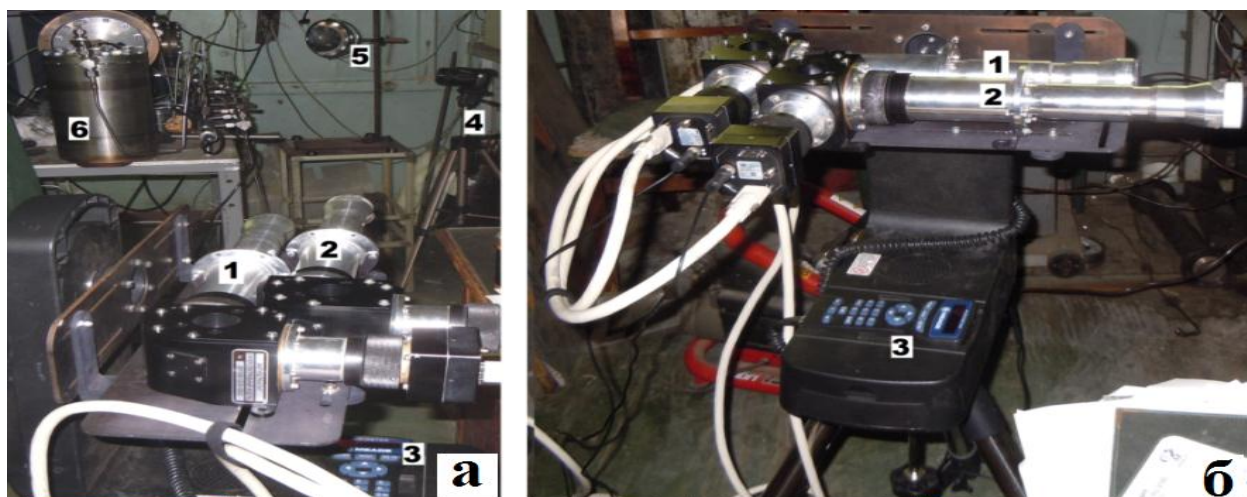


Рис. 1.4. Расположение гиперспектрометров для изучения пламён: а) - гиперспектрометр ВИД-ИКЗ, 2 - гиперспектрометр ВИД-ИКЗ (модифицированный), 3 – поворотное устройство, 4 – видеокамера Casio Exilim F1 Pro на штативе, 5 – поворотное зеркало с изображением оптического окна реактора, 6 – перепускной объём; б) - блок гиперспектрометров на поворотном устройстве.

Для демонстрации возможностей гиперспектрометра ВИД-ИКЗ приведем зависимости интенсивности спектров горения смеси 40%  $H_2$  – воздух, инициированного Pt проволокой, от длины волны для разных точек (Рис. 1.5) от положения на линии регистрации (красная линия на Рис. 1.2а) и от времени (Рис. 1.6).

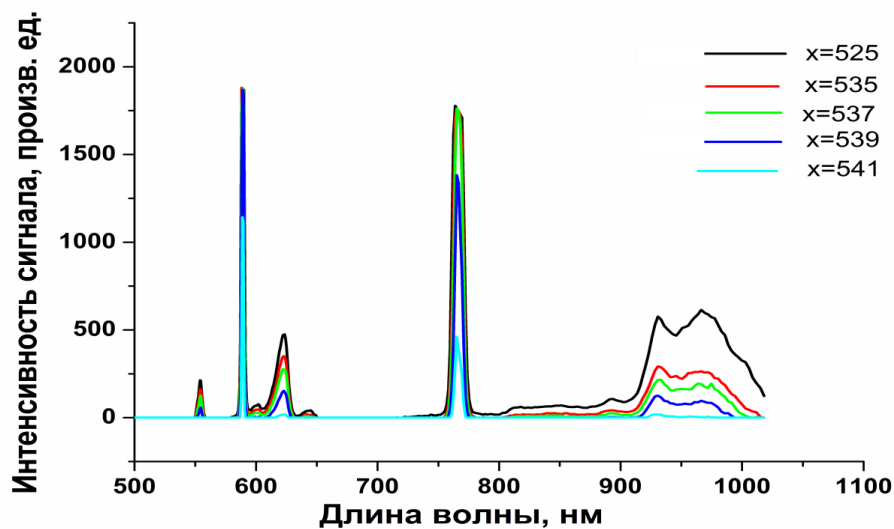


Рис. 1.5. Зависимость эмиссионных спектров горения смеси 40%  $H_2$  – воздух, инициированного Pt проволокой, от положения на красной линии. Начальная температура  $T_0 = 320$  °С,  $P_0 = 1$  атм.

Как указано выше, поскольку зависимость от времени для изучаемых процессов горения достаточно плавная, а спектральное разрешение гиперспектрометра ВИД-ИКЗ в два раза лучше, чем у модифицированного гиперспектрометра ВИД-ИКЗ, то эксперименты по

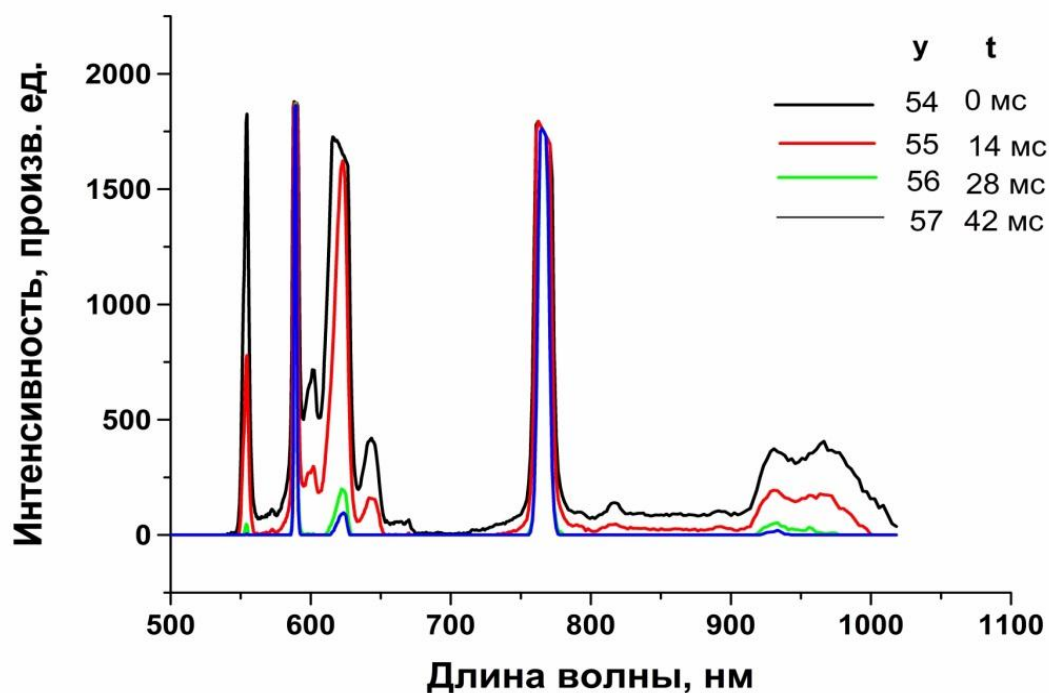


Рис. 1.6. Зависимость от времени спектров горения смеси 40%  $H_2$  – воздух, инициированного Pt проволокой.  $T_0 = 320\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $P_0 = 1\text{ атм}$

изучению горения смеси 40%  $H_2$  – воздух,  $320\text{ }^{\circ}\text{C}$ , 1 атм, инициированного Pt, проводили в основном гиперспектрометром ВИД-ИКЗ.

Для диагностики пылевых структур частицы, испускаемые платиновой проволокой при её нагревании в атмосферном воздухе, освещали плоским лазерным пучком (“лазерный нож”), величина перетяжки которого составляла не более 200 мкм.

Для визуализации твёрдых частиц использовали полупроводниковый лазер  $\lambda = 532$  нм. Схема и фотографии установки 2 приведены на Рис. 1.7. Здесь: 1- реактор из нержавеющей стали длиной 15 и диаметром 13 см, снабжённый оптическим окном 8, 2 - поворотное зеркало, 3 - коллиматор с держателем, 4 - спектрометр СТЭ-1 со скрещённой дисперсией, 5 - входная щель спектрометра, 6 - видеокамера SONY DCR\_SR200E, 7 - выходное окно спектрометра.

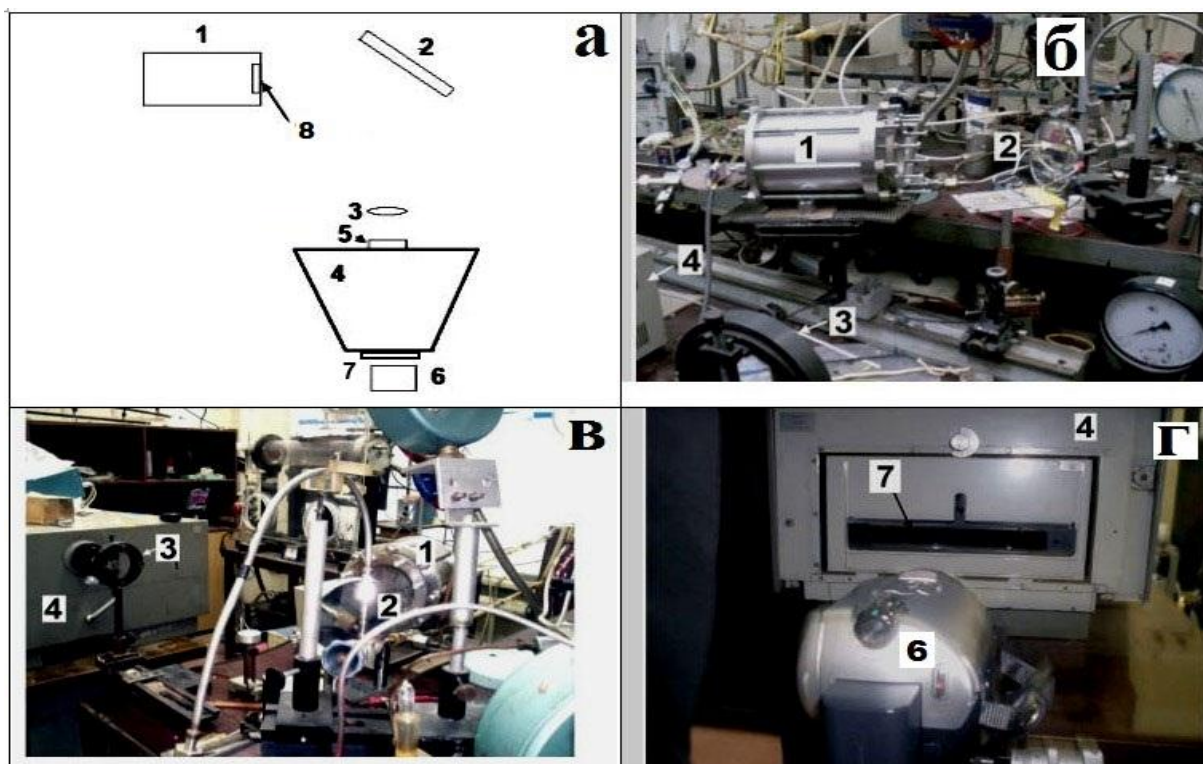


Рис. 1.7. Установка для регистрации спектров излучения методом оптической спектроскопии. а) - блок-схема установки; б -г) - фотографии узлов установки.

### Результаты и обсуждение экспериментов

На установке 1 было исследовано пространственное развитие воспламенения смесей 40%  $H_2$  -воздух при давлении 1 атм. Отметим, что температура воспламенения смесей  $H_2$ -воздух при 1 атм в реакторе, содержащем Pt фольгу на  $\sim 170^0$  меньше, чем в реакторе из нержавеющей стали [3]. Обратим внимание на то, что переход через критическое условие воспламенения сопровождается существенным ростом периода задержки воспламенения  $\tau$  только над каталитической поверхностью Pt; при воспламенении над нержавеющей сталью  $\tau$  не превышает 0.5 с и изменяется резко в очень узком температурном интервале  $\sim 1$  градус. Периоды задержки в 40% смеси водород-воздух могут достигать десятков секунд как при температуре меньше чем  $260^0C$ , так и над “свежей” поверхностью платиновой фольги. Считается, что состояние “свежей” поверхности реализуется в каждом начальном (первом) эксперименте, в котором Pt не обработана предварительно активными центрами воспламенения.

На Рис. 1.8 приведены последовательности видеоизображений развития воспламенения смеси 40% водорода с воздухом для различных условий инициирования. Как видно из Рис. 1.8а, гладкое однородное пламя наблюдается при воспламенении, инициированном искровым разрядом при комнатной температуре стенок реактора, в

случае поверхности нержавеющей стали. Как показано на рис. 1.8б, если Pt фольга помещена в реактор из нержавеющей стали, фронт пламени также почти однороден. Однако в присутствии Pt проволоки (Рис. 1.8в) наблюдается ячеистая структура пламени. Перед воспламенением и после него Pt проволока раскаляется из-за каталитических реакций на поверхности Pt. Добавление 15% CO<sub>2</sub> к горючей смеси обеспечивает полное подавление ячеистого режима горения (Рис.1.8г), при этом 15% добавка гелия практически не влияет на ячеистый режим горения (Рис. 1.8д).

На Рис. 1.9 представлены результаты качественной оценки скоростей пламен по изменению видимого радиуса сферического пламени по уравнению, приведённому в Экспериментальной части. Из рис. 1.9 видно, что при искровом инициировании в разбавленной углекислым газом смеси постоянная скорость пламени достигается через определенный промежуток времени, соответствующий времени формирования устойчивого фронта пламени (ФП) [16, 17]. Однако в присутствии платинового катализатора, как видно из Рис. 1.9, постоянная скорость пламени (в пределах ошибки эксперимента) достигается практически сразу. т.е. каталитическое действие платины приводит к резкому сокращению времени формирования устойчивого ФП. Кроме того, из этого рисунка видно, что нормальная скорость пламени в присутствии каталитической поверхности заметно выше (~ 2.6 м/с), чем в условиях, исключающих действие катализатора (при инициировании искровым разрядом ~ 1.9 м/с, в присутствии 15% CO<sub>2</sub> ~ 1.8 м/с) Полученные значения нормальных скоростей (без катализатора) в рамках погрешности согласуются с литературными данными [17]. С другой стороны, известно, что скорость ламинарного пламени не зависит от энергии источника инициирования, если энергия инициирования невелика (так называемое слабое инициирование [6]). Таким образом, полученный экспериментальный результат требует объяснения.

Обратимся к фактам, известным из литературы. В [2] рассмотрены некоторые экспериментальные факты, относящиеся к реакции между платиной и кислородом при температурах до точки плавления платины. В [2] было установлено, что тонкая пленка термически нестабильного твёрдого оксида платины (диоксида платины PtO<sub>2</sub>, или PtO [3]) образуется в воздухе или кислороде при комнатной температуре [4] на поверхностях Pt проволоки или тонкой фольги и, с повышением температуры до приблизительно 500 °С, утолщается, но при превышении этой температуры диспропорционирует с образованием металла [5]. Поэтому потеря веса платины в среде, содержащей кислород, при повышенных температурах (470-540 °С) объясняется образованием лабильных летучих оксидов платины с последующим осаждением платины на более холодных поверхностях в результате разложения оксидов. Это показано на иллюстрации (Fig.1), приведенной в [2].

На ней представлен платиносодержащий слой на футеровочном кирпиче CS реактора, извлечённого после продолжительной эксплуатации. Из иллюстрации видно, что черная оксидная пленка осаждается на более холодных краях, а кристаллическая платина осаждается на более горячей поверхности.

Это означает, что молекулы или кластеры как оксидов платины, так и металлической платины существуют в газовой фазе при температуре более 500 °С. Поэтому Pt - содержащие частицы, диффундирующие в объем, содержащий горючий газ (например, в водородо-воздушную смесь), например, в процессе нагревания Pt проволоки, являются каталитическими центрами, на которых воспламенение водорода может осуществляться непосредственно в ходе распространения фронта пламени.

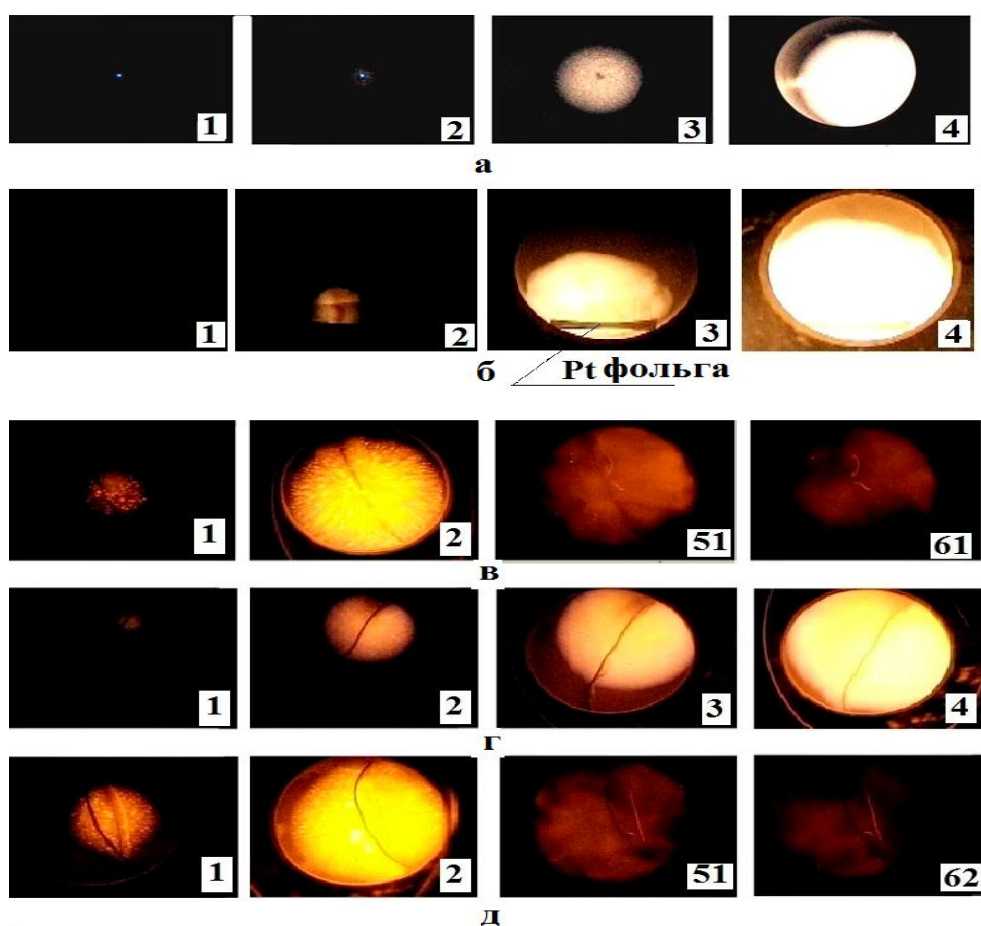


Рис. 1.8. Последовательности видеоизображений пространственного развития процесса горения. Цифры на кадре соответствуют последовательному номеру видеоизображения:

(а) воспламенение смеси 40%  $H_2$  + 60% воздух при температуре стенок реактора 200 °С, инициированное искрой; 600 кадров/с;  $P = 1$  атм; платина в реакторе отсутствует;

(б) воспламенение смеси 40%  $H_2$  + 60% воздух при температуре стенок реактора 247 °С; Pt фольга помещена в реактор.

(в) воспламенение смеси 40%  $H_2$  + 60% воздух при температуре стенок реактора 316 °С; Pt проволока помещена в реактор. Её ясно видно на кадрах 1, 61. Из этих кадров также видно, что Pt проволока раскаляется перед взрывом и после него из-за каталитических реакций на поверхности Pt;

(г) воспламенение смеси 85% (40%  $H_2$  + 60% воздух) + 15%  $CO_2$  при температуре стенок реактора 320 °С в присутствии Pt проволоки;

(д) воспламенение смеси 85% (40%  $H_2$  + 60% воздух) + 15% He при температуре стенок реактора 309 °С в присутствии Pt проволоки.



Рис. 1.9. Динамика увеличения радиуса  $R$  фронта ламинарного пламени, рассчитанная по увеличению видимого радиуса фронта пламени из данных Рис. 1.8: опыты а; в; г.  $P_0 = 1$  атм, 600 кадров/с.

Следовательно, при горении водорода, инициированном Pt проволокой, можно ожидать возникновения неустойчивого фронта пламени (ФП), вызванного каталитическими центрами, распределенными в газовой фазе. Эта нестабильность должна наблюдаться в тех условиях, в которых отсутствует термодиффузионная неустойчивость (состав горючей смеси близок к стехиометрическому [6]). Напомним, что термодиффузионная неустойчивость наблюдается в пламенах, в которых скорости передачи тепла и диффузии различаются, т.е.  $Le \neq 1$  (Число Льюиса  $Le = D/\alpha$ , где  $D$  – коэффициент диффузии компонента, определяющего процесс горения,  $\alpha$  – коэффициент температуропроводности). Такая нестабильность приводит, например, к ячеистому характеру распространения пламен в бедных водородо-воздушных и водород - кислородных смесях. В данной же работе обнаружен и исследован ячеистый режим, не связанный с термодиффузионной неустойчивостью.

Приведенные экспериментальные данные находятся в согласии с опытным фактом [2,4,5], указывающим на то, что оксидный слой на массивном образце Pt с меньшим отношением поверхности к объёму является более тонким, чем на Pt проволоке, для которой величина отношения поверхности к объёму, очевидно, больше, и поэтому, количество частиц Pt в объеме при нагреве массивного образца недостаточно велико, чтобы влиять на структуру фронта пламени.

Для более наглядной иллюстрации сказанному выше в следующей серии опытов исследовали поведение нагретой платиновой проволоки в окислительной атмосфере (воздухе) в различных условиях (Рис. 1.10). На Рис. 1.10а приведены результаты по визуализации процесса нагревания Pt проволоки током 2А. С этой целью проволоку подсвечивали вертикальным плоским “лазерным ножом” (см. Экспериментальную часть). Из Рис. 1.10а видно, что при нагревании с платиновой проволоки испаряются ультрадисперсные частицы, представляющие собой согласно литературным данным [2-5] оксид платины.

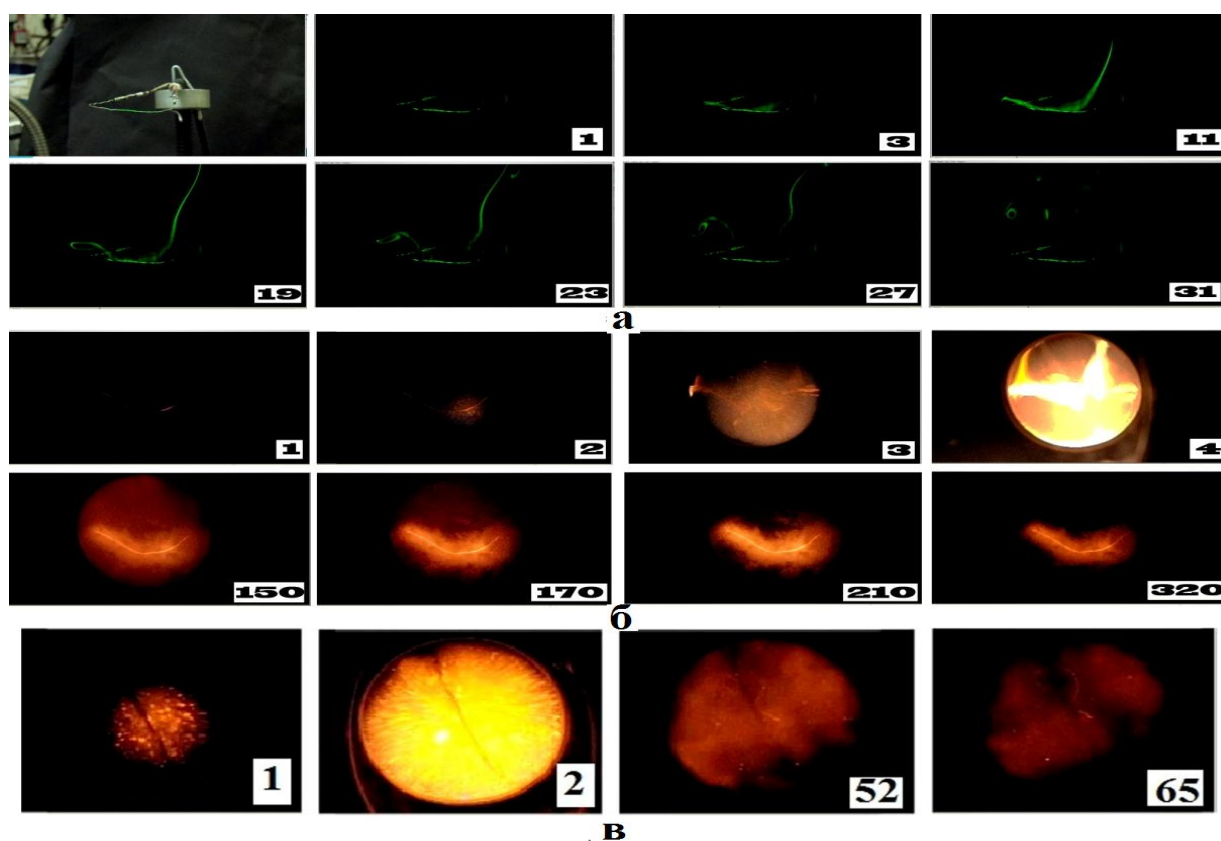


Рис. 1.10. Поведение нагретой платиновой проволоки в различных условиях:  
а) нагревание Pt проволоки (ток 2А). Проволока подсвечена вертикальным плоским “лазерным ножом”. 60 кадров/с;

б) инициированное нагретой Pt проволокой воспламенение смеси 40%  $H_2$  + 60% воздух при температуре стенок реактора 200 °С ;

в) воспламенение смеси 40%  $H_2$  + 60% воздух при температуре стенок реактора 316 °С в присутствии Pt проволоки.

Поскольку регистрация испарения оксида платины с проволоки осуществляется со скоростью 60 кадров в секунду, то очевидно, что в опыте по инициированию воспламенения водорода Pt проволокой в нагретом реакторе за время периода задержки, составлявшего в наших условиях  $3 \div 70$  с, ультрадисперсный оксид платины может распространиться до воспламенения по всему объёму реактора.

В “холодном” реакторе (Рис. 1.10б), т.е. при инициировании воспламенения смеси 40%  $H_2$  + 60% воздух нагреванием Pt проволоки при температуре стенок реактора 200 °С , оксид платины до воспламенения не успевает равномерно распределиться по реактору, поскольку время задержки термического воспламенения составляет уже сотые доли секунды. В связи с этим в данных условиях ячеистый режим горения практически не проявляется в той мере как в нагретом реакторе (сравни Рис. 1.10б и Рис.1.10в).

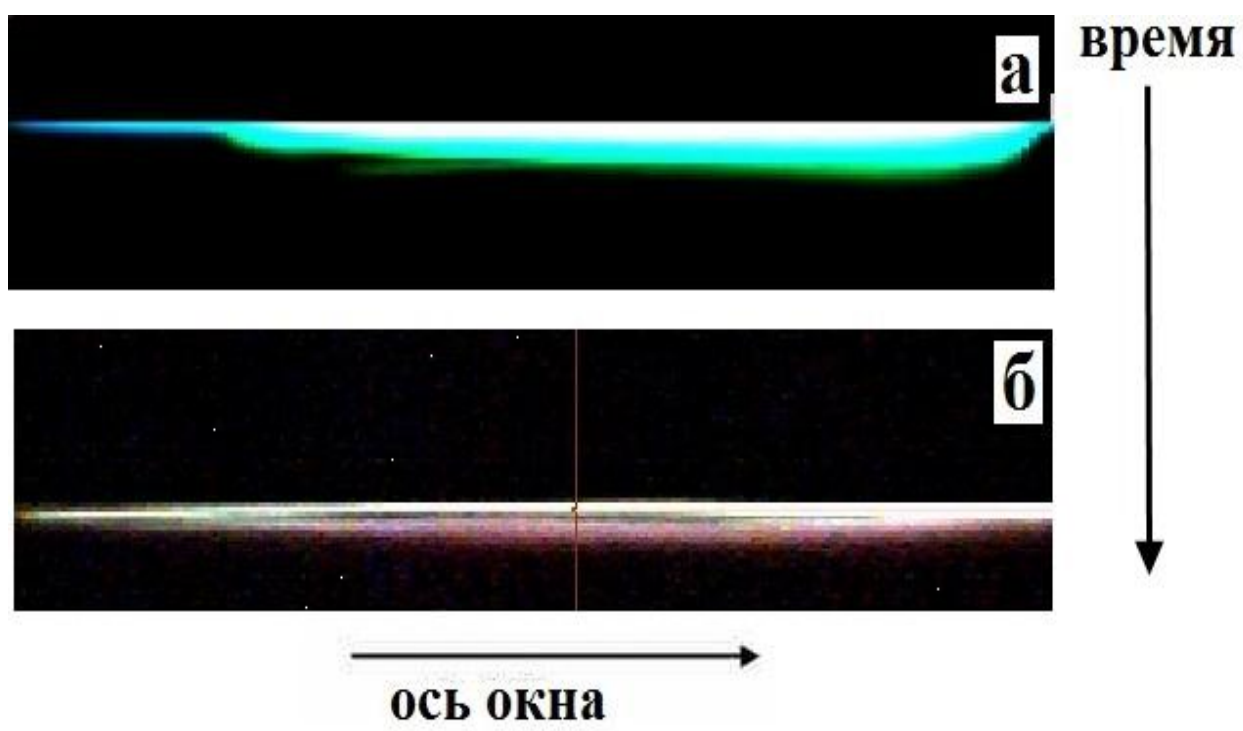


Рис. 1.11. RGB образы гиперспектральных изображений: а) горения 40% водорода в воздухе, инициированного платиновой проволокой, б) горения 40% водорода в воздухе, инициированного искровым разрядом.

Вопрос о механизме участия ультрадисперсных частиц Pt в горении, а также об установлении особенностей горения водорода в присутствии платины, решался экспериментально с использованием 4D спектроскопии, позволяющей регистрировать оптические спектры излучения из заданной точки пространства на установке 1, а также рутинной оптической спектроскопии на установке 2. Исходные RGB образы гиперспектральных изображений (которые затем анализируются специальным блоком программ) исследованных горючих смесей: 40% водород + воздух при иницировании искровым разрядом [15], 40% водород + воздух при иницировании платиновой проволокой представлены на Рис. 1.11 а, б.

На Рис. 1.11 а, б ось окна (ось x) соответствует красной линии на Рис. 1.2а, а ось y соответствует зависимости процесса горения от времени. Каждая линия по оси y Рис. 1.11 соответствует одному кадру накопления информации на фотоприемной матрице гиперспектрометра (300 кадров/с).

На Рис. 1.12а приведено сравнение оптических спектров излучения водородного пламени, иницированного платиновой проволокой и зарегистрированного вдоль вертикальной линии по диаметру оптического окна (красная линия, Рис. 1.2а), и искровым разрядом. Укажем предварительно, что пламя водорода при низких давлениях практически невидимо, поскольку его излучение обусловлено преимущественно излучением гидроксильных радикалов  $\text{OH } A^2\Sigma - X^2\Pi$  в ультрафиолетовой области при 306 нм [18]. Обращают на себя внимание особенности спектра пламени (Рис. 1.12 а, б) в видимой области, а именно система эмиссионных полос в области 570 – 650 нм, которая делает водородное пламя видимым при повышенных давлениях, наряду с линиями атомов натрия (581 нм) и калия (755 нм), присущими всем горячим пламенам [18] и в данном случае излучаемыми из области, заполненной продуктами горения. В [15] нами было показано, что полосы в области 600 нм в водородном пламени согласно данным [19] относятся к излучению паров воды. В Таблице 4 из работы [19], цитированной в [15], проведено отнесение полос Рис. 1.12а (чёрная кривая, см. также Рис. 1.4г) к парам воды, которые представляют собой продукт реакции окисления водорода. Таким образом, наблюдаемые спектральные линии принадлежат только продуктам реакции.

Из Рис. 1.12б и 1.12в, на которых представлены спектры горения смеси 40%  $\text{H}_2$  – воздух, ( $T_0 = 320$  °С,  $P_0 = 1$  атм) в интервале 550 – 650 нм, зарегистрированные после иницирования платиновой проволокой, развёрнутые вдоль вертикальной оси x реактора, и зависимость максимального значения интенсивности спектра для длины волны 622 нм от координаты x вдоль вертикальной оси реактора, видно, что в выбранный момент времени регистрируется два максимума при  $x = 488$  и  $x = 503$  вдоль оси x, расположенные

между пространственными координатами с относительными значениями 485 и 510. Это означает, что горение в пространстве неоднородно, иначе интенсивности спектральных линий изменялись бы плавно в сторону уменьшения или увеличения координаты; т.е. методом 4D спектроскопии удаётся регистрировать ячейки горения, как это было сделано выше методом скоростной киносъёмки (Рис. 1.8с, е; Рис. 1.10с).

У экспериментатора может возникнуть вопрос, не связаны ли наблюдаемые максимумы на рис. 12в с различными шумами, а именно с шумом считывания, темновым шумом, ошибкой квантования или дробовым эффектом.

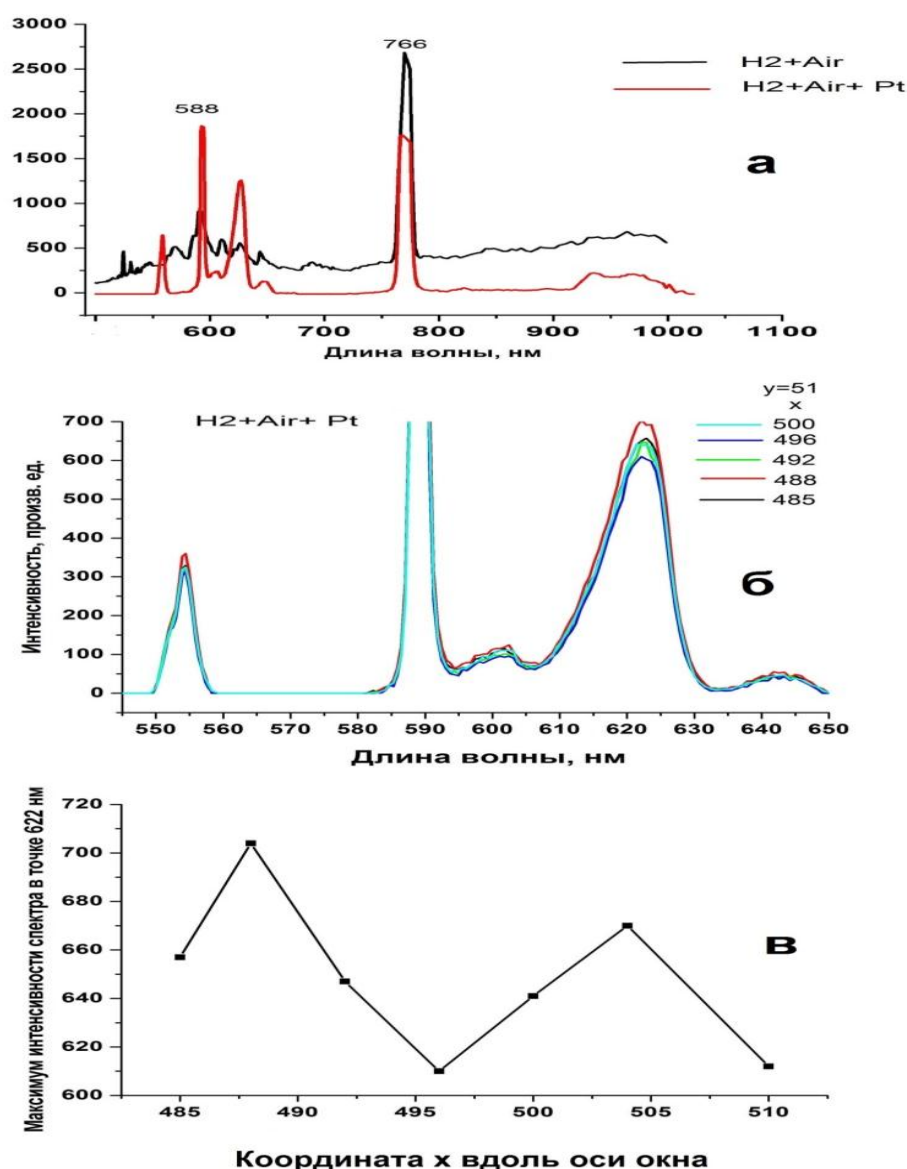


Рис. 1.12. а) – сравнение спектров горения водорода, инициированного искровым разрядом. 40%Н<sub>2</sub> – воздух, 20 °С, 1 атм (чёрная кривая) и инициированного платиновой проволокой. 40%Н<sub>2</sub>– воздух, 320 °С, 1 атм) (красная кривая).

б) - спектры горения смеси 40%  $H_2$  – воздух, 320 °С, 1 атм в интервале 550 – 650 нм, зарегистрированные после инициирования платиновой проволокой, развёрнутые в момент, соответствующий кадру 2 Рис. 1.5с, вдоль вертикальной оси x реактора (красная линия на Рис. 1.2а).

в) - зависимость максимального значения интенсивности спектра для длины волны 622 нм от координаты x вдоль вертикальной оси реактора.

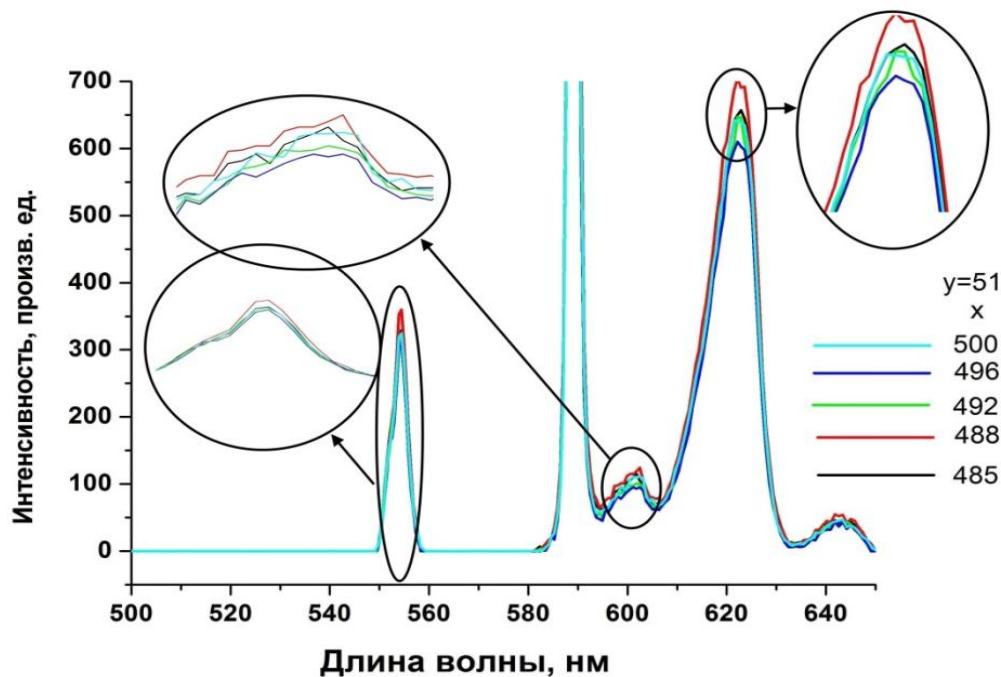


Рис. 1.13. Зависимости интенсивности свечения горения смеси 40%  $H_2$  – 60% воздух в интервале 550 – 650 нм, зарегистрированные после инициирования платиновой проволокой,  $T_0 = 320$  °С,  $P_0 = 1$  атм.

Среди этих проблем наиболее важен дробовой эффект, так как он в нашем случае превосходит остальные шумы по интенсивности на порядки. Однако специальными опытами было показано, что дробовой эффект не оказывает существенного влияния на особенности поведения спектров, представленные на Рис. 1.12в. Первичные данные приведены на Рис. 1.13.

Изложенное выше подтверждается тем, что неоднородности свечения, обусловленные каталитической неустойчивостью ФП, регистрируются не только методом скоростной киносъёмки (Рис. 1.8в), но и гиперспектрометром (тот же опыт, Рис. 1.14) непосредственно на гиперкубе. Действительно, из Рис. 1.14 видно, что при измерении модифицированным гиперспектрометром ВИД-ИКЗ на RGB образе горения смеси 40%  $H_2$  – воздух ( $T_0 = 320$  °С,  $P_0 = 1$  атм) регистрируются светлые пятна (горячие точки), соответствующие ячейкам горения, наблюдаемым на Рис. 1. 8в, 1.8д, 1.10в.

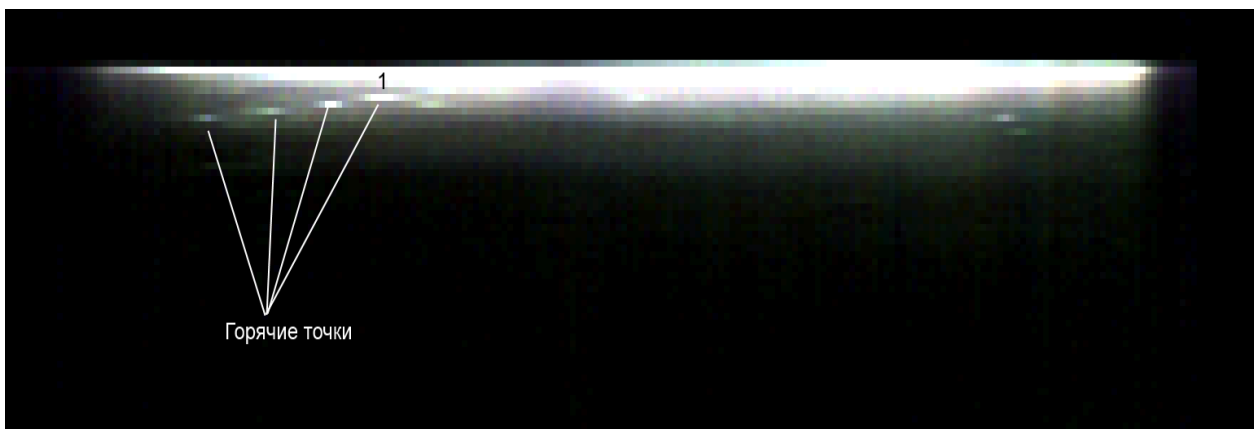


Рис. 1.14. RGB образ гиперспектрального изображения горения смеси 40%  $H_2$  – воздух, инициированного платиновой проволокой, полученный при использовании модифицированного гиперспектрометра ВИД-ИКЗ,  $T_0 = 320$  °С ,  $P_0 = 1$  атм, спектральный интервал 550 – 650 нм.

Основная особенность этих “горячих точек” заключается в том, что спектры излучения горения вдоль и поперек этих точек в зависимости как от координаты  $y$ , так и от  $x$  (времени) ведут себя несимбатно и имеют максимум внутри этой точки.

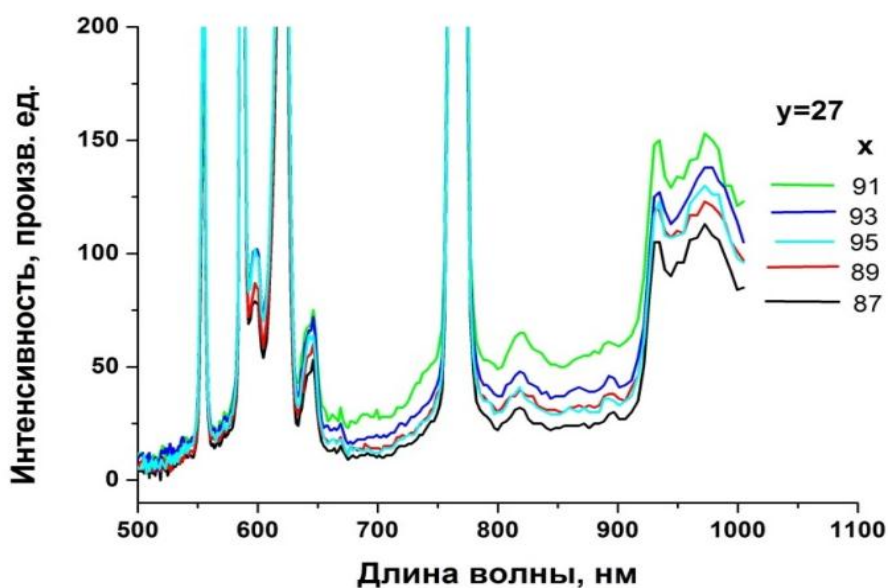


Рис. 1.15. Зависимость интенсивности спектров излучения горения для различных значений  $x$  (вдоль красной линии Рис. 1.2а) для точки 1 (Рис. 1.14).

На Рис. 1.15 показаны спектры вдоль одной из этих точек (точка 1 на Рис. 1.14) для различных значений  $x$  (вдоль красной линии Рис. 1.2а). На Рис. 1.16 представлена зависимость положения максимума спектра для длины волны 972 нм от координаты  $x$  для точки 1 (Рис. 1.14).

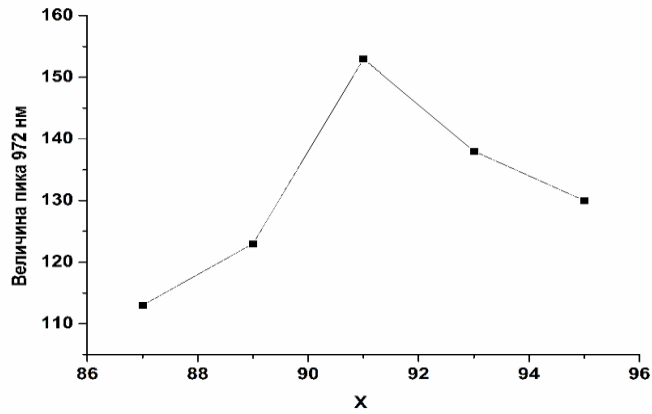


Рис. 1.16. Зависимость положения максимума спектра для длины волны 972 нм от координаты x для точки 1 (Рис. 1.14).

На Рис. 1.17 показаны спектры точки 1 для различных значений y (времени).

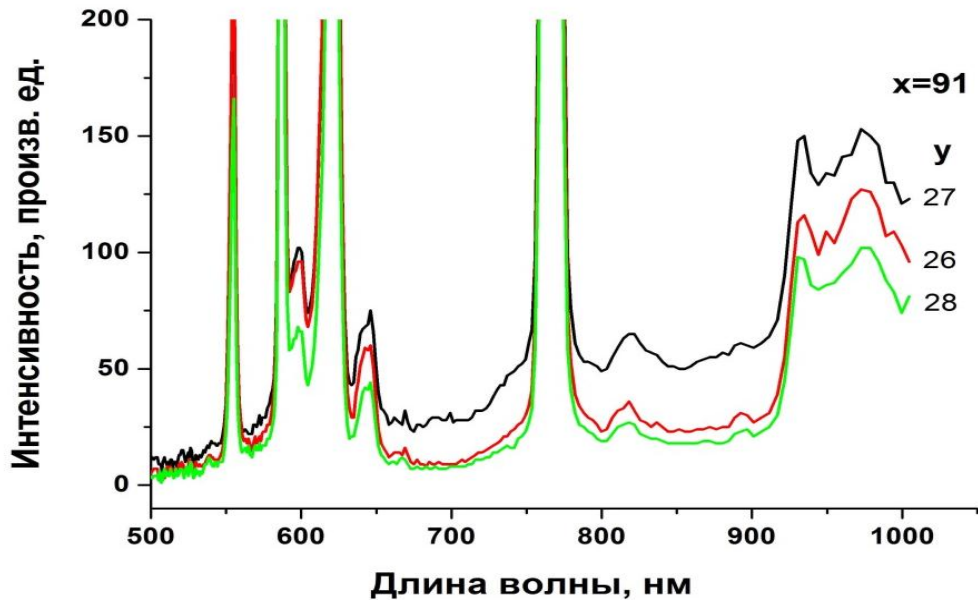


Рис. 1.17. Зависимость спектров излучения горения от y (время) для точки 1 (Рис. 1.14)

На Рис. 1.18 показана зависимость максимума интенсивности для линии 972 нм (Рис. 1.18) точки 1 (Рис. 1.14) от y (времени).

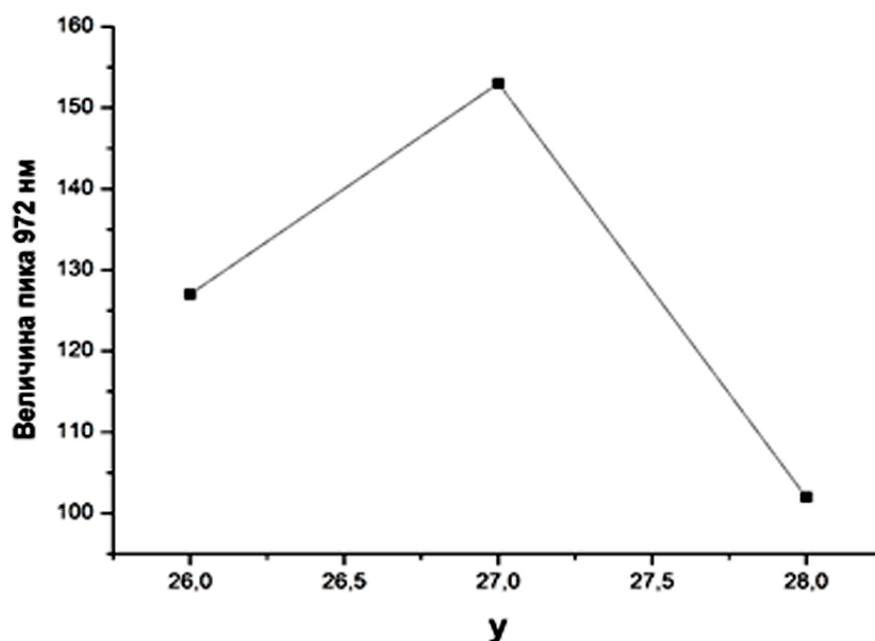


Рис. 1.18. Зависимость максимума интенсивности для линии 972 нм (Рис. 1.16) точки 1 (Рис. 1.14) от  $y$  (времени)

Как видно из Рис. 1.16 и 1.18, интенсивности спектров для этих точек ведут себя несимбатно. Интересно отметить, что эти точки смещаются вдоль оси  $x$  в зависимости от времени регистрации, то есть как ячейки, которые изменяют свое положение на видеокадрах Рис. 1.8в, 1.8д, 1.10в. Из полученных данных следует также важный вывод, что спектр излучения ячеек близок к спектру излучения серого тела (максимумы интенсивности в пространстве наблюдаются одновременно в разных участках исследуемого спектрального интервала), то есть излучение точек (ячеек) действительно соответствует свечению раскаленных частиц катализатора.

Остановимся на особенности эмиссионного спектра горения водорода в нагретом реакторе в присутствии платиновой проволоки. Из Рис. 1.12а (ср. также с Рис. 1.4г и 1.12б) видно, что в этом случае в спектре излучения водородного пламени появляется дополнительная полоса 552 нм. Согласно литературным данным, природа возникновения излучения на этой длине волны до сих пор не установлена. Указанная полоса в эмиссионном спектре (Рис. 1.13а) наблюдается при интенсивном горении богатых смесей промышленных углеводородов, т.е. в присутствии частиц сажи [20], а также при горении метана в присутствии нагретой угольной пыли. Очевидно, что в обоих перечисленных случаях ни водород, ни платина в процессе горения не участвуют. Поэтому для настоящего исследования было принципиально выяснить, связан ли источник излучения на длине волны 552 нм с испарением оксида платины с нагретой платиновой поверхности.

С этой целью на установке 2 (Рис.1.2) в реактор 1 помещали цилиндрическую печь диаметром 6 см и длиной 3 см. В её внутреннее отверстие помещали прессованную таблетку угля (антрацит, ГОСТ 25543-88б, частицы средним диаметром 55 мкм), нагревали 3 минуты до 400 °С и напускали стехиометрическую смесь природного газа с кислородом до 150 Торр. Воспламенение инициировали искровым разрядом. Спектр излучения, зарегистрированный с помощью оптической спектроскопии, приведён на Рис. 1.19а. Как видно из Рис. 1.19а, в этом спектре отчётливо наблюдается полоса 552 нм, но, как указано выше, для наблюдения этой полосы нужен в качестве горючего углеводород, а также нагретый угольный порошок. В следующем опыте условия остались теми же, только метан заменили на водород. При этом полоса 552 нм в спектре сохранилась. В отсутствие угольного порошка в чистом (промытом этанолом) реакторе эта полоса уже не наблюдалась (ср. Рис. 1.4г и 1.12б) как при инициировании воспламенения искровым разрядом, так и нагретой платиновой проволокой. Таким образом, способ инициирования воспламенения не связан с возникновением данной излучательной полосы.

Это привело нас к выводу, что опыты при комнатной температуре и в нагретом реакторе отличаются методически присутствием алюминиевого кольца для предотвращения циркуляции газа в нагреваемом реакторе (см. Экспериментальную часть).

Поэтому в “холодный” реактор была введена тонкая алюминиевая фольга, которой покрыли внутренние стенки реактора. Инициирование осуществляли нагретой платиновой проволокой. Результат эксперимента приведён на Рис. 1.19б, а результат его цифровой обработки с помощью программы Nesperus 3.0 приведен на Рис. 1.19в. Из Рис. 1.19б видно, что при воспламенении смеси 40% H<sub>2</sub> – воздух удаётся наблюдать полосу 552 нм. Отметим, что возникновение линий меди (515, 521, 529, 532 нм [21]) связано с тем, что платиновая проволока была прикреплена к медным электродам, которые разогревались в местах крепления.

Таким образом, возникновение эмиссии на длине волны 552 нм с большой вероятностью обусловлено излучением примесей металлов, содержащихся в алюминии. Возбуждение атомов металла осуществляется при рекомбинации атомов и радикалов, возникающих в процессе горения на горячей поверхности алюминия (температура пламени смеси 40% H<sub>2</sub> – воздух составляет ~ 2200 °С [22]) с выделением значительного количества энергии. Например, известно, что платиновая проволока, помещённая на расстоянии 7 см от ВЧ разряда, может даже расплавиться за счёт энергии, выделяющейся при рекомбинации атомов кислорода на поверхности ( $2O \rightarrow O_2 + 116.4 \text{ ккал/моль}$ ) [23].

Эта энергия соответствует ультрафиолетовому излучению на длине волны около 270 нм. Источниками же излучения на длине волны 552 нм могут быть примеси атомов

щелочноземельных металлов в промышленном алюминии, который содержит Fe, Cu, Mn, Mg, Cr, Ni [24] и следовые количества щелочных и щелочноземельных металлов, в частности, Ca [25]. Как показано в [26], излучение при 552 нм могут обеспечить возбуждённые молекулы CaOH и CuOH (calcium monohydroxide, copper monohydroxide). Поскольку порошки угля содержат большое количество неорганических примесей, в том числе металлов и их солей [27], полоса 552 нм при горении угля имеет, очевидно, то же происхождение.

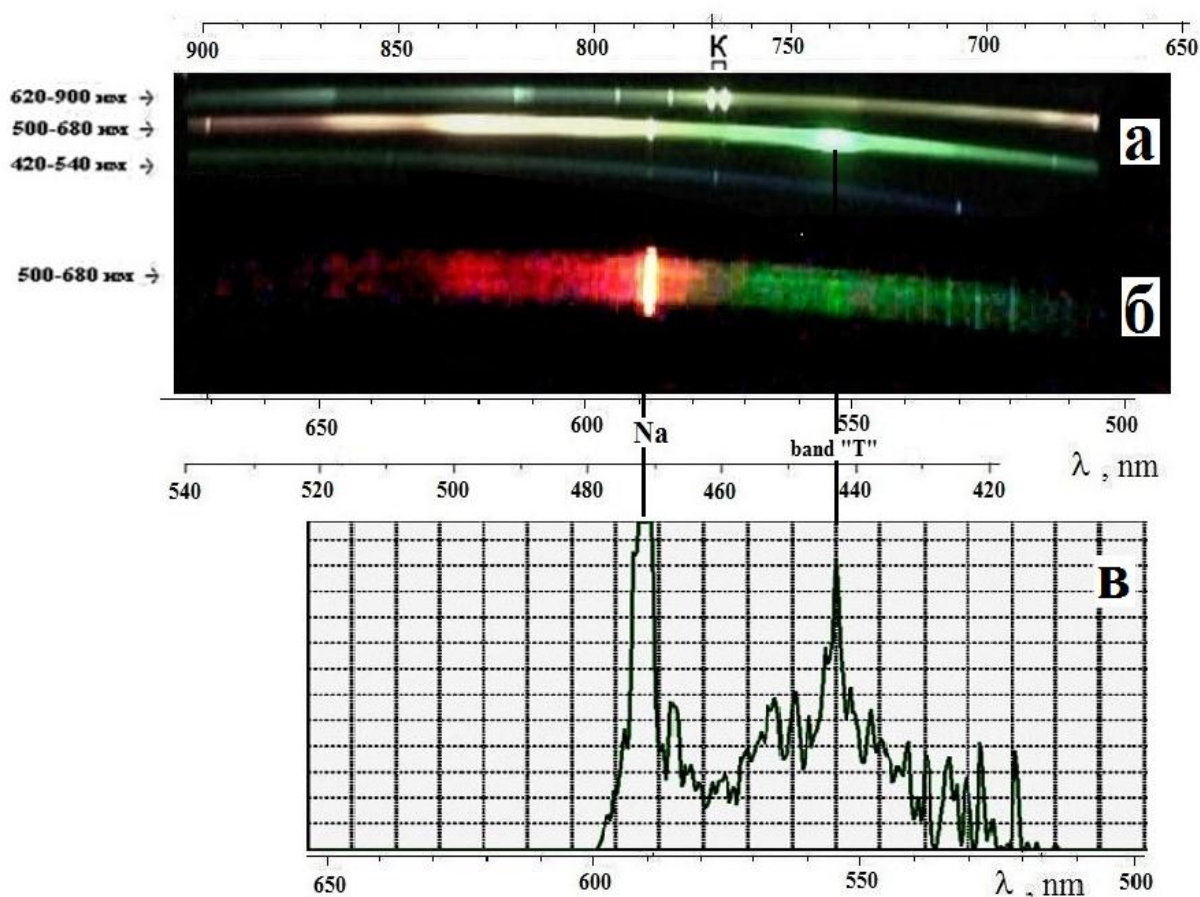


Рис. 1.19. а) - оптический спектр излучения при горении стехиометрической смеси метана в кислороде в присутствии нагретой до 400 °С угольной пыли. P = 150 мм рт.ст.;

б) – оптический спектр горения водорода в воздухе при инициировании нагретой платиновой проволокой в присутствии тонкой (0.1 мм) алюминиевой фольги, покрывающей стенки реактора. P = 1 атм, начальная температура 20 °С .

в) – спектр б после обработки с использованием программного пакета Nesperus 3.0.

Полученный результат означает также, что введение платины в пламя окисления водорода не приводит к изменениям в видимом спектре излучения этого пламени по сравнению с инициированием электрическим разрядом. Роль платины, таким образом, определяется процессами испарения и разложения оксида Pt, обладающего каталитическими свойствами, как и сама платина. С этими процессами непосредственно связан обнаруженный в настоящей работе ячеистый режим для инициированного Pt горения смеси 40% H<sub>2</sub> с воздухом – состава, близкого к стехиометрическому. Таким образом, в соответствии со сказанным выше, в течение периода задержки воспламенения в газовой фазе образуются молекулы или кластеры оксида Pt и платины при температуре платиновой проволоки в горючем газе выше 500 °С. Pt-содержащие ультрадисперсные частицы, диффундирующие в реакционный объём, действуют как каталитические центры, на которых осуществляется окисление водорода, что приводит к сильному разогреву этих частиц. На видеосъемке и при регистрации методом 4D спектроскопии эти раскалённые частицы воспринимаются как ячейки пламени и, по существу, являются такими ячейками, в области которых горение протекает наиболее интенсивно. Укажем при этом, что скорость диффузии каталитических частиц в газе должна определять возможность реализации ячеистого горения. Это действительно наблюдается на опыте. Например, в присутствии 15% CO<sub>2</sub> скорость диффузии каталитических частиц уменьшается, эти частицы “не успевают” за распространяющимся фронтом горения (Рис. 1.8г) и ячеистый режим горения не регистрируется. С другой стороны, добавка 15% лёгкого He (Рис. 1.8д), не приводит к исчезновению режима ячеистого горения.

Перейдём к анализу температурных зависимостей времён задержки воспламенения при горении водорода в присутствии платиновой поверхности в нагретом реакторе. Время задержки воспламенения  $\tau$  является одной из самых важных макрокинетических характеристик теплового воспламенения, которая может быть измерена относительно простыми способами.

При этом важным опытным фактом является то, что согласно [26, 28], в ударной трубе и в машине быстрого сжатия теплового воспламенения имеет очаговый характер. Нами также показано [3, 7], что воспламенение смесей водорода и н-пентана с воздухом в перепускной установке при общем давлении 0.6 - 2 атм начинается с появления первичного очага на наиболее химически активном участке поверхности (см. Введение); таким образом, теплового воспламенения включает стадии прогрева, очагового воспламенения и распространения пламени. Это означает, что очаговое воспламенение

является правилом, а не исключением, т.е. “самовоспламенение” как процесс, протекающий одновременно во всём объёме реактора, видимо, не реализуется в принципе.

На Рис. 1.20 представлена температурная зависимость времен задержки воспламенения для смеси 40%  $H_2$  и воздуха в реакторе в присутствии и в отсутствие потока газа (Рис. 1.19) над каталитической поверхностью (Pt фольга или Pt проволока) в координатах Аррениуса. Как видно из Рис. 1.20, эффективная энергия активации  $E$  является практически одной и той же величиной и для Pt фольги и для Pt проволоки, как при наличии, так и в отсутствие потока газа. Экспериментальное значение  $E$  составляет  $19 \pm 3$  ккал/моль и близко к величине константы скорости реакции разветвления горения водорода  $H + O_2 \rightarrow OH + H$  (16.7 ккал/моль [22, 29]). Это означает, что величина задержки воспламенения при инициировании горения водорода поверхностью платины определяется наиболее медленной стадией кинетического механизма, а именно реакцией разветвления - самой медленной стадией в последовательности реакций, приводящих к распространению пламени. Действительно, величина периода задержки для начальной стадии процесса горения  $\tau \approx 1/\phi$  [22, 30], где  $\phi$  – фактор разветвления, в который в качестве сомножителя входит величина константы скорости активированной реакции разветвления в случае реакции окисления водорода.

Как известно [22], координата точки пересечения прямых линий с осью ординат на Рис. 1.20 приблизительно обратно пропорциональна частоте активных соударений. Поскольку величина поверхности Pt проволоки меньше, чем Pt фольги, то частота соударений с поверхностью меньше для Pt проволоки. Кроме того, частота столкновений для Pt фольги в неподвижном газе меньше, чем для той же самой фольги в циркулирующем газе. Сказанное иллюстрирует Рис. 1. 20.

Резюмируем коротко полученные результаты.

Обнаружен ячеистый режим горения 40%-й смеси водород - воздух в присутствии платиновой проволоки и фольги в интервале 270-350 °С при атмосферном давлении. С помощью метода 4D оптической спектроскопии, позволяющей регистрировать интенсивность оптического спектра одновременно в зависимости от длины волны, времени и координаты, и цветной скоростной киносъемки впервые экспериментально обнаружены ячейки горения, вызванные каталитической неустойчивостью.

Установлено, что ячеистый режим определяется каталитическим горением водорода на Pt - содержащих частицах, образующихся при разложении неустойчивого оксида платины в газовой фазе. В течение периода задержки воспламенения при температуре платиновой проволоки в горючем газе выше 500 °С в газовой фазе образуются молекулы или кластеры оксида Pt и платины.

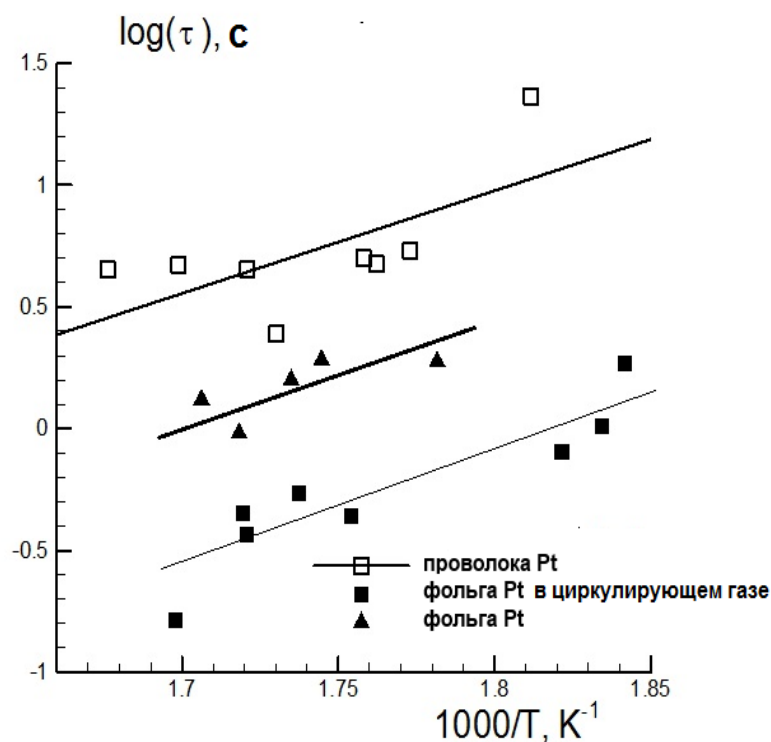


Рис. 1.20. Температурная зависимость времен задержки термического воспламенения для смеси 40%  $H_2$  с воздухом в реакторе перепускной установки в присутствии и в отсутствие потока газа при давлении 1 атм. Чёрные треугольники - воспламенение, инициированное платиновой фольгой, покоящийся газ; черные квадраты - воспламенение, инициированное платиновой фольгой, циркулирующий газ; пустые квадраты - воспламенение, инициированное платиновой проволокой, покоящийся газ.

Pt-содержащие ультрадисперсные частицы, диффундирующие в реакционный объём, действуют как каталитические центры, на которых осуществляется окисление водорода, что приводит к сильному разогреву этих частиц. На видеосъемке эти раскалённые частицы воспринимаются как ячейки пламени и, по существу, являются такими ячейками, в области которых горение протекает наиболее интенсивно. Показано, что температурная зависимость задержек воспламенения водорода на платиновой проволоке и фольге как в неподвижном, так и во вращающемся газе соответствует энергии активации  $19 \pm 3$  ккал/моль, близкой к энергии активации разветвления реакционных цепей окисления водорода. Установлено примесное происхождение излучательной полосы 552 нм, часто регистрируемой при горении газовых и пылегазовых смесей.

Полученные результаты представляют непосредственную важность для развития технологии каталитически стабилизированного горения (Catalytic Stabilization, CS) и

разработки катализаторов с повышенной активностью. Результаты важны также для верификации теоретических представлений о распространении пылегазовых пламен.

## **§2. Воспламенение водорода над Pt и Pd при низких давлениях**

В предыдущем параграфе обнаружен ячеистый режим горения водорода над поверхностью Pt. Показано, что ячеистый режим определяется каталитическим воспламенением водорода на Pt-содержащих частицах, образующихся при разложении лабильного оксида платины в газе. Во время периода задержки зажигания при температуре платиновой проволоки в горючем газе выше 500 °С в газовой фазе образуются молекулы или кластеры оксида Pt и платины. Pt-содержащие ультрадисперсные частицы, поступающие в реакционный объем, действуют как каталитические центры, на которых окисляется водород, что приводит к сильному нагреву этих частиц.

В этом параграфе рассматриваются феноменологические особенности горения водорода над платиной и палладием.

Ключевые слова: каталитический, горение, палладий, платина, фольга, активность, взрыв, темновая реакция, гремучая смесь

Известно, что устройства, использующие каталитическое горение водорода, работают при сравнительно низких температурах, и они в состоянии генерировать тепло для бытовых нужд без CO<sub>2</sub> и эмиссии NO<sub>x</sub> [31, 32]. Таким образом, состав и дизайн катализаторов для горения водорода становятся всё более актуальными. Для реакции горения водорода катализаторы должны обладать такими свойствами как термическая устойчивость и эффективность. Эти свойства достигаются при использовании в качестве катализаторов благородных металлов. Благородные металлы обладают высокой адсорбционной способностью при низких температурах [33, 34]. Недавно Borguet и др. [34] сообщили о высокой адсорбционной ёмкости по отношению к водороду и низкой температуре диссоциации H<sub>2</sub> на паллади. Установление основных реакций H<sub>2</sub> и O<sub>2</sub> на поверхности катализатора особенно важно для установления детального механизма таких промышленно востребованных процессов как избирательное окисление и дожигание H<sub>2</sub>. Актуален также вопрос обеспечения водородной безопасности на АЭС с помощью каталитических рекомбинаторов [35].

Кроме того, контролируемые утечки водорода из дирижабля могут использоваться для производства электроэнергии с использованием низкотемпературной каталитической технологии. Из-за низкого давления в стратосфере применение каталитического процесса в стратосферной системе производства электроэнергии дирижабля определяется возможностью низкотемпературного превращения бедных водородом смесей, отсутствием загрязнений, высокой эффективностью и стабильностью каталитического превращения [36] по сравнению с обычными технологиями. Энергия каталитической реакции превращения водорода может быть использована как для получения электроэнергии, так и в качестве источника тепла, при этом нет необходимости брать дополнительное топливо в стратосферу. Для низкотемпературного каталитического окисления водорода катализаторы на основе благородных металлов, таких как палладий и платина, привлекают внимание в связи с высокой каталитической активностью и сравнительно простым методом их подготовки к использованию [37]. Поскольку давление в стратосфере находится в пределах между 9 Торр и 40 Торр [38], следует учитывать, что кинетические особенности окисления  $H_2$  при низком давлении и атмосферном давлении отличаются друг от друга. Следовательно, важно знать это различие.

Отметим, что благородные металлы образуют оксиды, которые, в зависимости от их реакционной способности, определяют скорость и механизм каталитического процесса; это заметно усложняет поиск оптимальных условий катализа. Например, Pd превращается в PdO при температурах ниже, чем  $820\text{ }^{\circ}\text{C}$ , однако PtO<sub>2</sub> не образуется ниже  $500\text{ }^{\circ}\text{C}$ , причем диоксид платины очень нестабилен. Из-за большей стабильности PdO по сравнению с PtO<sub>2</sub>, в случае катализатора Pd, активной фазой считается PdO. В случае Pt активной фазой считается металлическая Pt. В горении метана активность PdO выше, чем Pt, что обеспечивает более высокие степени конверсии [39].

Мы недавно показали, что в реакции горения водорода металлическая Pt действует как источник тепла, подобно нихромовой спирали, нагреваемой внешним источником. Различие в том, что Pt нагревается внутренним источником, а именно поверхностной экзотермической реакцией окисления водорода. Мы также показали, что состав поверхностного слоя изменяется от воспламенения к воспламенению от диоксида Pt до некоторого другого состава со свойствами, отличающимися от PtO<sub>2</sub> [10]. Также наблюдали ячеистые режимы горения 40%-й смеси  $H_2$  с воздухом в присутствии Pt проволоки в интервале  $270\div 350\text{ }^{\circ}\text{C}$  [41]. Было установлено, что эти режимы вызваны каталитическим действием Pt-содержащих частиц, возникающих при разложении нестабильного диоксида платины в газовой фазе.

Даже с учётом изложенного, особенности воспламенения  $H_2$  на Pt и Pd при низких давлениях остаются недостаточно ясными. Настоящий параграф посвящен экспериментальному установлению закономерностей горения водорода при низком давлении над фольгой Pd и Pt при общем давлении от 10 Торр до 180 Торр и начальной температуре  $20 \div 288$  °С.

### **Экспериментальная часть**

Эксперименты проводили со стехиометрической газовой смесью  $2H_2 + O_2$ . Использовались два реактора. Реактор I - кварцевый цилиндр высотой 12 см и диаметром 8 см со сменным окном CsI на боковой поверхности цилиндра, входными отверстиями для напуска и откачки газа, а также для ввода электродов воспламенения газовой смеси (Рис. 2.1а). Оптическое окно CsI (35 мм в диаметре и 5 мм толщиной) выдерживало только 5 воспламенений при давлении 40 Торр; его потом заменяли. Реактор II - кварцевый цилиндр 4 см в диаметре и длиной 30 см, нагреваемый электрической печью; температуру реактора контролировали посредством термопары. Реактор был снабжён сменным кварцевым окном на торце (Рис.2.1б). Реактор I использовали для изучения инициированного воспламенения, которое осуществляли нагреванием Pd или Pt фольги толщиной 0.06 мм, длиной 80 мм и шириной 1 мм. Тепловое воспламенение на этих фольгах исследовали в реакторе II. Скоростную видеозапись динамики воспламенения осуществляли с боковой стороны реактора I и с торца реактора II цветной скоростной цифровой видеокамерой Casio Exilim F1 Pro (частота кадров  $600\text{ с}^{-1}$ ), чувствительной в спектральном диапазоне  $420\div 740$  нм. Инфракрасная камера (тепловизор) Flir 60 (60 кадров/с,  $320\times 240$  pix, интервал чувствительности  $8 - 14\text{ }\mu\text{m}$ ) использовалась, чтобы определить динамику изменения температуры фольги Pt и Pd перед воспламенением. Видеозапись включали в произвольный момент перед инициированием. Видеофайл хранили в памяти компьютера. Нагретый (в случае реактора II) и откачанный реактор заполняли газовой смесью из буферного объема до необходимого давления. В случае реактора I фольгу быстро нагревали, чтобы воспламенить горючую смесь; в случае реактора II измеряли сопротивление фольги во время термического воспламенения. Температуру фольги в ходе воспламенения измеряли с помощью АЦП; в программе передачи сигнала на компьютер была учтена температурная зависимость удельного сопротивления металла. Перед каждым экспериментом реактор откачивали до  $10^{-2}$  Торр. Общее давление в реакторе измеряли вакуумметром ВДГ-2, давление в буферном объеме измеряли образцовым манометром. Использовали газы марки “хч”, Pt 99.99% и Pd 99.85%.

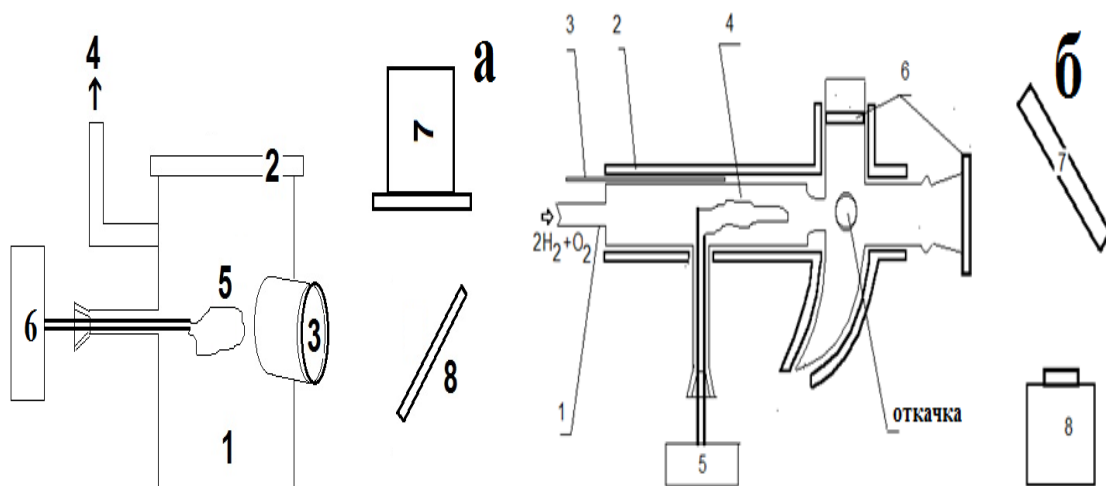


Рис. 1. Экспериментальные установки:

а) для исследования инициированного воспламенения. 1 - кварцевый цилиндр 12 см высотой и 8 см в диаметре, 2 - кварцевая вакуумная крышка, 3 - оптическое окно CsI, 4 - откачка, 5 - Pt/Pd фольга, 6 - нагреватель, 7 - инфракрасная камера Flir 60, 8 - поворотное зеркало.

б) для исследования термического воспламенения. 1 - кварцевый реактор диаметром 4 см и длиной 30 см, 2 - электрическая печь, 3 - термопара, 4 - Pt/Pd фольга, 5 - АЦП, 6 - оптическое окно CsI, 7 - поворотное зеркало, 8 - скоростная камера Casio F1 Exilim Pro или инфракрасная камера Flir 60.

### Результаты и обсуждение

Температуры воспламенения смеси  $2\text{H}_2 + \text{O}_2$  на нагретой фольге Pt и Pd были определены с помощью тепловизора Flir 60 (Рис.2.1а). Типичные эксперименты при общем давлении 40 Торр приведены на Рис. 2.2 а, б. Укажем, что после каждого предыдущего инициированного воспламенения водяной пар должен быть полностью откачан из реактора. Иначе воспламенение может не произойти. Однако в этом случае в ходе нагрева фольги общее давление в реакторе уменьшается на одну треть без взрыва, т.е. согласно стехиометрии гремучая смесь полностью превращается в  $\text{H}_2\text{O}$ .

Укажем, что индикатор температуры тепловизора Flir 60 является более инерционным по сравнению с камерой Casio F1 Exilim Pro. Поэтому максимальная температура  $T_{\text{exp}} = 194 \text{ }^\circ\text{C}$  (показанная в левом верхнем углу каждого кадра) на третьем кадре Рис.2.2а соответствует температуре фольги непосредственно перед воспламенением; температура на пятом кадре ( $T_{\text{exp}} = 241 \text{ }^\circ\text{C}$ ) соответствует температуре фольги, нагретой пламенем гремучей смеси. То же относится к Рис. 2.2б: максимальная

температура на третьем кадре Рис. 2.2б ( $T_{\text{exp}} = 248^{\circ}\text{C}$ ) соответствует температуре фольги непосредственно перед воспламенением; температура на пятом кадре ( $T_{\text{exp}} = 339^{\circ}\text{C}$ ) соответствует температуре фольги, нагретой в пламени.

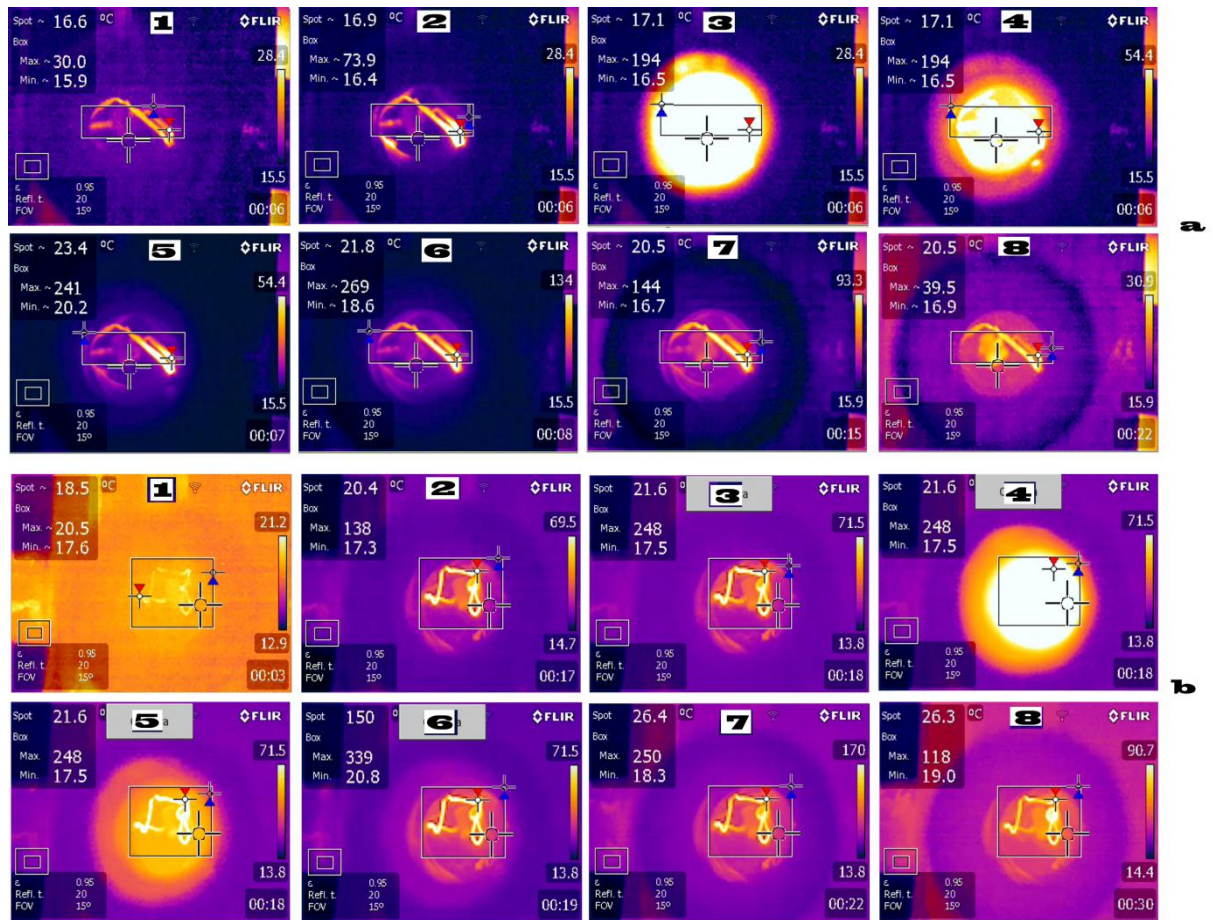


Рис.2.2. Регистрация инициированного воспламенения с помощью тепловизора Flir 60.

а) Инициированное воспламенение над нагретой Pd фольгой. 60 кадров/с,  $T_0 = 20^{\circ}\text{C}$ .  $P_0 = 40$  Торр. Время в с показано в правом нижнем углу каждого кадра. Красный треугольник показывает максимальную температуру в прямоугольнике, синий треугольник показывает минимальную температуру в прямоугольнике, крест указывает на температуру в точке, обозначенной крестом. Коэффициент излучения установлен равным 0.95 (нижний левый угол кадра). Flir 60 даёт возможность установить коэффициент излучения, который потом можно пересчитать;

б) Инициированное воспламенение на нагретой Pt фольге. 60 кадров/с,  $T_0 = 20^{\circ}\text{C}$ .  $P_0 = 40$  Торр.

Коэффициент излучения в этих экспериментах был установлен равным 0.95 (близкий к абсолютно черному телу). В этом случае цвета дисплея Flir 60 наиболее комфортны для экспериментатора. Однако рекомендуемым коэффициентом излучения в

диапазоне 8-14  $\mu\text{m}$  для Pd фольги является  $\sim 0.05$  [12], и для Pt фольги –  $0.05 \div 0.1$  [13]. Мы взяли оценочное значение этого коэффициента 0.07 для обеих фольг. Таким образом, фактическая температура  $T_{\text{act}}$  перед воспламенением смеси  $2\text{H}_2 + \text{O}_2$  при 40 Торр может быть оценена из закона Стефана-Больцмана:  $0.95 T_{\text{exp}}^4 \approx 0.07 T_{\text{act}}^4$  для обеих фольг. Тогда получаем температуру воспламенения  $623^\circ\text{C}$  и температуру фольги в пламени  $714^\circ\text{C}$  для Pd фольги; эти же значения для Pt фольги составляют  $727^\circ\text{C}$  и  $903^\circ\text{C}$  соответственно. Полученная величина температуры воспламенения Pt фольги больше, чем измеренная пирометром при 1 атм в [40] ( $584^\circ\text{C}$ ). Это связано [42] с различными скоростями тепловых потерь и гетерогенного обрыва атомов водорода в настоящей работе при 40 Торр и [40] при 1 атм (см. ниже). Однако, даже минимальная измеренная температура ( $584^\circ\text{C}$ ) уже достаточна, чтобы инициировать воспламенение смеси 40%  $\text{H}_2 + \text{воздух}$  [42]. Это означает, что влияние каталитической реакции  $\text{H}_2 + \text{O}_2$  на поверхности благородных металлов в случае инициированного воспламенения незначительно.

В следующих экспериментах были установлены закономерности термического воспламенения  $2\text{H}_2 + \text{O}_2$  (Рис. 2.1б). Было найдено, что термическое воспламенение на Pt и Pd отсутствует до общего давления 100 Торр. Таким образом, использование оптического окна CsI, а также тепловизора, не имеет смысла из-за риска повреждения устройства осколками CsI при воспламенении. Однако, в экспериментах без воспламенения было установлено, что, что при 100 Торр  $2\text{H}_2 + \text{O}_2$  Pd фольга нагревается на  $\sim 60^\circ$  (измерения температуры проводили с использованием зависимости сопротивления фольги от температуры, Рис. 2.1б); в то же время общее давление в реакторе уменьшается на одну треть за время  $\sim 3$  с, указывая на то, что окисление водорода прошло полностью. Отметим, что значение температуры  $60^\circ\text{C}$  соответствует, очевидно, однородному нагреву всего материала фольги, т.е. является нижней границе температуры нагрева. Pt фольга нагревается только на  $\sim 10^\circ$ , при этом горючая смесь не расходует. Это означает, что при давлениях меньше чем 100 Торр и  $T_0 < 300^\circ\text{C}$ , Pt фольга в отличие от Pd фольги не проявляет заметных каталитических свойств.

В последующих экспериментах исследовали пространственное развитие воспламенения смеси  $2\text{H}_2 + \text{O}_2$  при давлении до 180 Торр (не выше из соображений безопасности) и температуре  $290^\circ\text{C}$  на Pt и Pd с использованием цветной скоростной цифровой камеры Casio Exilim F1 Pro. Было установлено, что термическое воспламенение на фольге Pt отсутствует при 180 Торр и  $288^\circ\text{C}$ . Ранее мы показали [40, 41], что термическое воспламенение смеси 40%  $\text{H}_2 + \text{воздух}$  при 1 атм уже происходит при  $260^\circ\text{C}$  в реакторе диаметром 140 мм. Таким образом, при более низких давлениях скорости гетерогенной гибели атомов и радикалов, а также тепловых потерь становятся заметными.

Действительно, используя уравнение Эйнштейна–Смолуховского  $x^2 = 2Dt$  ( $x$  - средний диффузионный пробег пробной частицы за время  $t$ ,  $D$  – коэффициент диффузии, близкий к коэффициенту температуропроводности) мы получаем  $\frac{t_1}{t_2} = x_1^2/x_2^2$ , где индексы 1 и 2 относятся к реакторам различных диаметров. В этой работе  $x_1 = 2$  см, в [40]  $x_2 = 7$  см, тогда  $\frac{t_1}{t_2} = 4/49$ . Эта величина еще меньше для атмосферного давления в реакторе большего диаметра [40]. Поэтому среднее время достижения частицей стенки в случае реактора с меньшим радиусом при общем давлении 180 Торр на порядок меньше, чем для реактора радиусом 7 см при 1 атм. Сказанное справедливо также для тепловых потерь, если оценивать скорость отвода тепла из аналогичного уравнения  $x^2 = 2\alpha t$ , где  $\alpha$  – коэффициент температуропроводности.

Типичная последовательность кадров скоростной киносъемки теплового воспламенения на фольге при 180 Торр и 288 °С представлена на Рис.2.3. В соответствии с [40, 41] Pd фольга раскаляется до и после воспламенения из-за каталитических реакций на Pd поверхности. Период задержки термического воспламенения составляет при этом  $4 \pm 0.3$  с. Ещё раз отметим, что, поскольку Pd не прогревается однородно (см. кадры 21 – 58 Рис. 2.3), то температура, измеренная по сопротивлению фольги, является нижней границей для реальной температуры очага воспламенения, который инициирует горение.

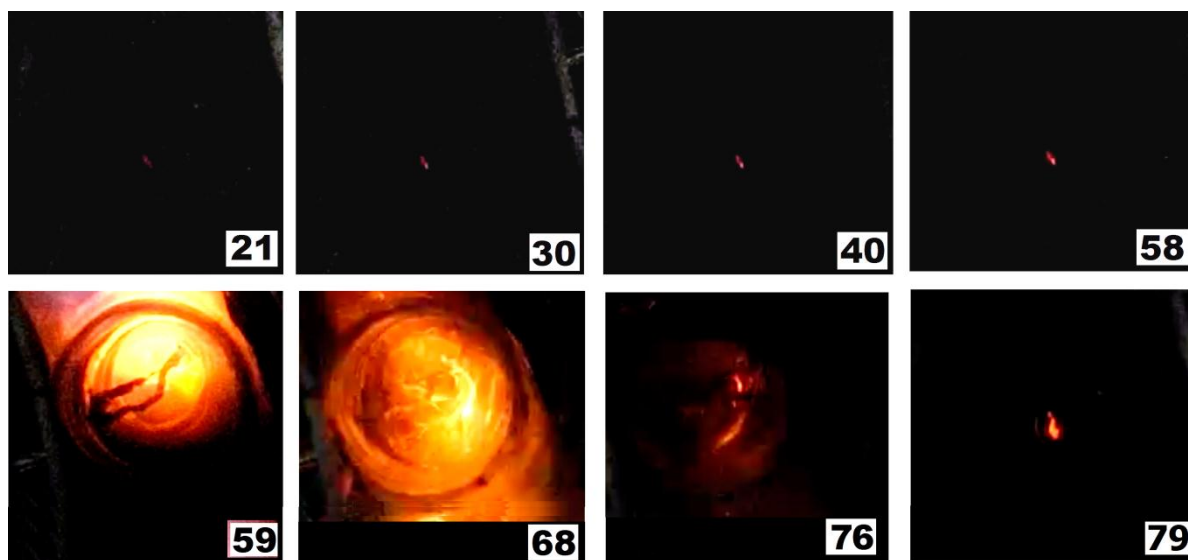


Рис. 2.3. Скоростная киносъемка термического воспламенения смеси  $2\text{H}_2 + \text{O}_2$ , 600 кадров/с,  $T_0 = 288$  °С,  $P_0 = 180$  Торр.

При давлениях ниже, чем 180 Торр при 288 °С воспламенение отсутствует. Однако общее давление в реакторе уменьшается на одну треть в течение  $\sim 3$  с. Это означает, что, согласно стехиометрии реакции, окисление водорода закончилось полностью. Таким

образом, при давлениях  $> 100$  Торр каталитическая активность Pd поверхности высока по сравнению с активностью Pt фольги. Измерение разогрева по температурной зависимости сопротивления в смеси  $2\text{H}_2 + \text{O}_2$  представлено на Рис.3.4. Как видно из Рис. 3.3, 3.4, активность Pd фольги выражается как в возникновении на поверхности фольги локальных центров воспламенения, из которых распространяется волна горения (см. также Рис. 2 [40]), так и в темновой каталитической реакции превращения горючей смеси. Как также видно из Рис.3.4, темновой каталитический процесс наблюдается и на Pd и на Pt. При 180 Торр на Pd фольге (кривая 1, Рис. 3.4) этот процесс обеспечивает термическое воспламенение; разогрев даже с учётом неоднородности прогрева фольги достаточен, чтобы инициировать горение смеси [22]. При 150 Торр на Pd фольге (кривая 2, Рис. 3.4) а также при 180 Торр на Pt фольге разогрев при темновой реакции намного ниже, и его недостаточно, чтобы обеспечить воспламенение смеси  $2\text{H}_2 + \text{O}_2$  [22]. Отметим, что измеренный разогрев при термическом воспламенении смеси  $2\text{H}_2 + \text{O}_2$  ( $\sim 1900$  °C) хорошо согласуется с литературными данными с учетом гетерогенной гибели активных центров на стенке и тепловых потерь в реакторе сравнительно малого диаметра (4 см) [12].

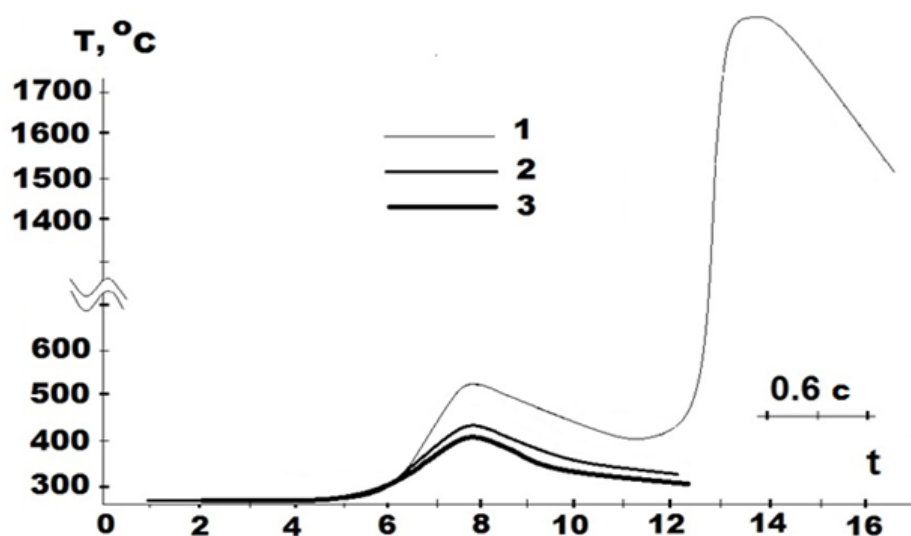


Рис. 3.4. Измерение разогрева по температурной зависимости сопротивления фольги в смеси  $2\text{H}_2 + \text{O}_2$ .

1 – Pd фольга.  $T_0 = 288$  °C.  $P_0 = 180$  Торр. Воспламенение произошло;

2 – Pd фольга.  $T_0 = 288$  °C.  $P_0 = 150$  Торр. Воспламенения нет;

3 – Pt фольга.  $T_0 = 288$  °C.  $P_0 = 180$  Торр. Воспламенения нет.

Резюмируем коротко полученные результаты.

В экспериментах по воспламенению смесей  $2\text{H}_2 + \text{O}_2$  над Pd и Pt фольгой при общем давлении  $40 \div 180$  Торр при  $T_0 = 20 \div 288$  °C, температура фольги в ходе воспламенения

была измерена с помощью тепловизора и по изменению сопротивления фольги. Было показано, что температура инициированного воспламенения при 40 Торр над нагретой Pd фольгой на  $\sim 100^{\circ}$  ниже, чем над Pt фольгой. Показано, что даже минимальная измеренная температура фольги непосредственно перед воспламенением ( $623^{\circ}\text{C}$ ) достаточна, чтобы инициировать горение  $2\text{H}_2 + \text{O}_2$ , т.е. влияние каталитической реакции  $\text{H}_2 + \text{O}_2$  на благородных металлах в случае инициированного воспламенения незначительно. Установлено, что присутствие водяного пара предотвращает воспламенение. Установлено, что в случае теплового воспламенения при давлениях до 180 Торр и  $288^{\circ}\text{C}$  каталитическая активность Pd фольги заметно выше, чем Pt фольги. Активность Pd фольги выражается в конкуренции двух процессов: возникновения локальных центров воспламенения на фольге, от которых распространяется волна горения, и темновой каталитической реакции превращения гремучей смеси в воду.

### **§3. Воспламенение водородовоздушных смесей над Pt при атмосферном давлении**

В предыдущем параграфе было показано, что при давлениях ниже атмосферного температура инициированного воспламенения при 40 Торр над горячей фольгой Pd на  $\sim 100^{\circ}\text{C}$  ниже, чем над фольге Pt. Этот параграф посвящен особенностям каталитического воспламенения над Pt при атмосферном давлении.

Каталитическая химия окисления водорода над благородными металлами была рассмотрена в ряде исследований, например, [43, 44]. Однако для взаимосвязанных гетерогенных и гомогенных процессов при горении существует лишь несколько работ (особенно при повышенных давлениях) для водорода и водородсодержащих топлив. Однородное воспламенение бедных и богатых топливом смесей  $\text{H}_2/\text{воздух}$  над покрытыми Pt поверхностями исследовали при атмосферном давлении Bui et al. [45] для установления влияния коэффициента избытка топлива на температуру зажигания. Важно определить рабочие условия (давление, нагрев смеси, температура каталитической стенки, геометрия реактора и время контакта), при которых газофазная химия играет существенную роль, учитывая растущий интерес к системам каталитического горения с использованием либо водорода, либо обогащенного водородом топлива [46, 47].

Каталитическое воспламенение и связанные с ним явления потухания и нестабильности имеют практическое значение, например, при дожигании выхлопных газов автомобилей [48], при каталитическом дожигании [49], в химических реакторах и при каталитическом горении [50]. Каталитическое воспламенение представляет также чисто научный интерес

как не вполне понятное критическое явление, когда в системе происходит переход из одного стационарного состояния, по существу управляемого кинетикой поверхностной реакции, в другое стационарное состояние, в первую очередь управляемое переносом массы и гомогенной кинетикой [51]. Благодаря нелинейной связи кинетики, массопереноса и теплопереноса той же системе свойственно не только воспламенение, но и колебательное и хаотическое поведение [52]. Кроме того, воспламенение может дать информацию о константах скорости. Обычно используются две экспериментальные методики, а именно методика нагретой проволоки или нагретого газа [53]. Как указано в [54], воспламенение определяется конкуренцией скорости реакции воспламенения на поверхности и тепловых потерь. В [54] использовали методику нагретой проволоки.

В [55] наблюдали режим ячеистого горения смеси 40%  $H_2$  - воздух в присутствии Pt проволоки в интервале 270-350 °C (см. также § 1). Было установлено, что этот режим вызван каталитическим действием Pt содержащих частиц, образующихся при разложении летучего оксида платины в газовой фазе. Как известно [2], тонкая пленка лабильного твёрдого оксида платины образуется на платиновых поверхностях в воздухе или кислороде при комнатной температуре и утолщается при повышении температуры примерно до 500 °C, и затем разлагается. Потеря веса платины при более высоких температурах объясняется образованием оксида платины в газовой фазе, а осаждение платины на более холодных поверхностях (выше примерно 500 °C) - его диспропорционированием. Это означает, что молекулы или кластеры как оксида платины, так и металла платины существуют в газовой фазе при температурах выше 500 °C.

Даже с учётом этих данных природа источника воспламенения  $H_2$  над Pt остается не до конца ясной. Таким образом, описание воспламенения  $H_2$  над Pt поверхностью должно учитывать как нагрев Pt поверхности вследствие каталитической реакции окисления  $H_2$ , вероятно, до температуры термического воспламенения, так и десорбции носителей цепи с поверхности в результате одной и той же поверхностной реакции. Возможно, что вклад одного из этих процессов может быть гораздо меньше, чем от другого. Действительно, возгорание наблюдается только в том случае, если поверхность Pt раскаляется [3].

Этот параграф посвящен установлению сравнительного вклада механизмов а) инициирования поверхностной реакцией, ведущей к десорбции активных центров, и б) инициирования воспламенения за счет только теплового нагрева Pt-поверхностью.

## **Экспериментальная часть**

Опыты проводили с газовыми смесями 40%  $H_2$  + 60% воздух при  $270 \div 350$  °С. Использовали нагреваемый цилиндрический реактор из нержавеющей стали длиной 25 см и диаметром 12 см, снабженный съемными крышками и оптическим кварцевым окном в одной из крышек (Рис. 3.1) [6, 7, 9].

Точность измерений температуры составляла 0.3 К. Регистрацию воспламенения и распространения пламени осуществляли с помощью цветной высокоскоростной камеры Casio Exilim F1 Pro (частота кадров -  $600\text{ c}^{-1}$ ). Видеофайл хранили в компьютерной памяти и выполняли его покадровый анализ [12-14]. Откачиваемый и нагретый реактор быстро заполняли газовой смесью из буферного объема высокого давления до необходимого давления.

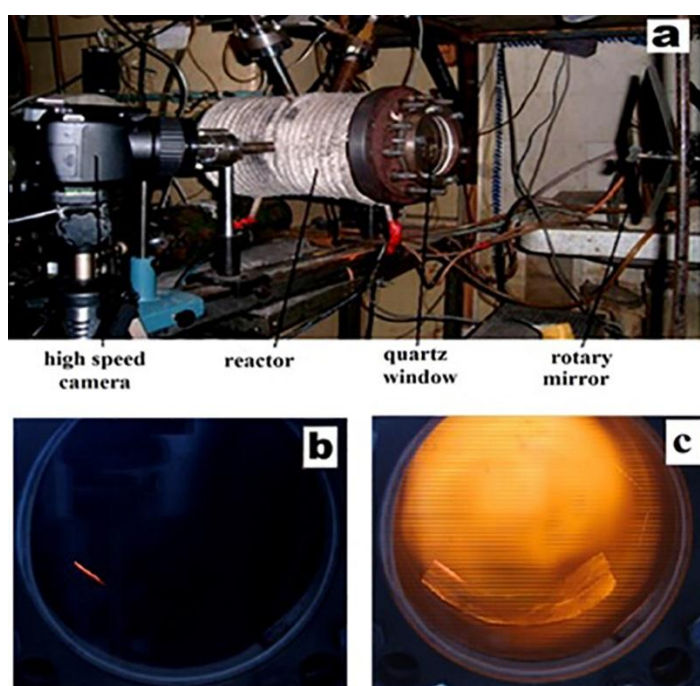


Рис.3.1.

а) экспериментальная установка; б) фольга Pt в реакторе до воспламенения;  
в) Pt фольга в реакторе после воспламенения (фольга освещена пламенем 40%  $H_2$  + воздух).

Для открытия и закрытия газовых коммуникаций использовали электромагнитный клапан. Давление в процессе напуска и горения регистрировали датчиком давления. В реактор помещали либо фольгу Pt размером  $12 \times 6 \times 0.03$  см, либо проволоку Pt длиной 8 см и диаметром 0.3 см. Проволоку Pt использовали как для воспламенения смеси, так и для измерения температуры проволоки в качестве плеча моста Уитстона. Температуру Pt фольги во время зажигания оценивали с помощью двухлучевого цветного пирометра (Рис. 3.2, 3.3). Перед каждым экспериментом реактор откачивали до 0.1 Торр.

Общее давление в реакторе регистрировали вакуумметром, а давление в буферном объеме – манометром. Использовали химически чистые газы и 99.99% Pt.

### Результаты и обсуждение

Исследовали пространственное развитие воспламенения предварительно приготовленных смесей 40% H<sub>2</sub> - воздух при давлении 1 атм как над Pt фольгой, так и над Pt проволокой. Напомним, что температура термического воспламенения H<sub>2</sub>-воздух смесей при 1 атм в реакторе, содержащем Pt фольгу [3], на ~ 170 °С меньше, чем в реакторе из нержавеющей стали. Однако фольга Pt в смеси H<sub>2</sub> - O<sub>2</sub> может нагреваться до температуры, которая может быть выше температуры воспламенения в реакторе из нержавеющей стали, т.е. температура стенок реактора не является определяющим параметром теплового воспламенения.



Рис. 3.2.

Регистрация инициирования воспламенения 40% H<sub>2</sub> + воздух фольгой Pt двухлучевым цветным пирометром, указывающим значения температуры в °С. Центр зажигания на фольге показан белым кругом на кадрах 25, 40. P<sub>0</sub> = 1 атм. T<sub>0</sub> = 305 °С.

Как видно на Рис. 3.2, только локальный центр зажигания раскаляется до белого каления (показан белым кругом на кадрах 25, 40). Поскольку двухлучевой цветной

пирометр показывает значение температуры между лучами на исследуемой поверхности, измеряется среднее значение температуры между лучами.

Температура составляет  $584\text{ }^{\circ}\text{C}$  в момент, предшествующий воспламенению (которое происходит в 41-м кадре). Это значение, очевидно, является нижней границей фактической температуры центра зажигания. Действительно, с использованием таблицы цветов металлов (например, [www.ecolain39.ru](http://www.ecolain39.ru)) температура активного центра для 40-го кадра Рис. 3.2 могла быть примерно оценена как  $\sim 800\text{ }^{\circ}\text{C}$ , температура красной горячей части фольги на Рис. 3.1.б составляет  $\sim 730 \div 800\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Все величины температур находятся в хорошем согласии друг с другом.

Кроме того, минимального значения температуры ( $584\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) уже достаточно для воспламенения смеси  $40\% \text{ H}_2 + \text{воздух}$  [22].

Таким образом, на основании полученных результатов можно прийти к выводу, что Pt действует как источник тепла, подобный проводу, нагреваемому внешним источником. Однако в рассматриваемом случае Pt нагревается с помощью внутреннего источника, а именно поверхностной каталитической реакции.

Для более тщательного изучения роли поверхностной реакции в следующей серии экспериментов использовали Pt проволоку как для воспламенения смеси, так и для измерения температуры проволоки в качестве плеча моста (Рис. 3.3 б). Одновременно выполняли цветную скоростную съёмку. Типичные последовательности кадров высокоскоростной съёмки распространения фронта пламени в газовой смеси, инициируемой проволокой Pt, показаны на Рис. 3.3а. Как видно из 3-го кадра рисунка, в присутствии Pt проволоки наблюдается ячеистая структура фронта пламени в согласии с данными [34], при этом Pt проволока раскаляется до и после воспламенения вследствие каталитических реакций на поверхности Pt.

На Рис. 3.4 представлена осциллограмма одновременной регистрации сигналов от датчика давления и проволоки Pt в качестве плеча моста. Как видно на Рис. 3.4, общее давление в реакторе достигает 1 атм к моменту воспламенения. Поскольку (см. Рис.3.3 а, кадры 1, 2; см. также § 1) проволока Pt, аналогично фольге Pt, нагревается неравномерно, величина температуры, измеренная с помощью Pt проволоки, является нижней границей истинной температуры локального центра зажигания, который воспламеняет горючую смесь. Действительно, для прогрева проволоки требуется определенное время, поэтому значения температуры, полученные этим методом, занижены.

Оценим нижнее граничное значение температуры, достаточное для воспламенения горючей смеси. Из представленных зависимостей температуры от времени произвольной единицы, разница между начальной температурой и температурой зажигания при 5900 мс

составляет  $\sim 0.1$  произвольной единицы. Поэтому нижнее граничное значение температуры может быть оценено как  $20^{\circ}\text{C}$  ( $0.1/0.01$ )  $\sim 200^{\circ}\text{C}$ , нижний предел температуры воспламенения составляет  $500^{\circ}\text{C}$ . Это значение хорошо согласуется с ранее полученными. Это также согласуется с выводом, сделанным выше, что Pt действует как источник тепла, подобно проволоке, нагреваемой внешним источником.

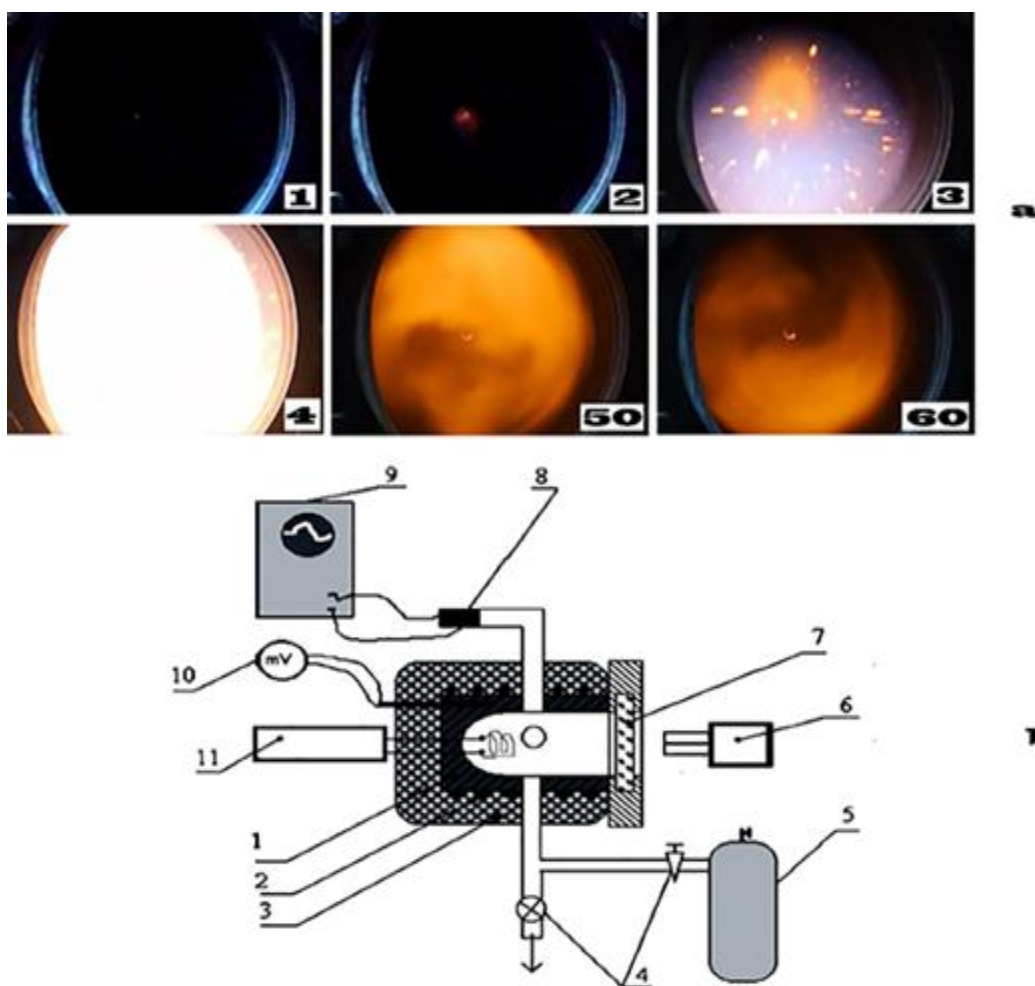


Рис. 3.3. а) Высокоскоростная регистрация цвета инициирования и распространения пламени в 40% H<sub>2</sub> + воздушной смеси с платиновой проволокой, 600 кадров/с. Цифры в каждом кадре соответствуют последовательному номеру видеоизображения;

б) принципиальная схема экспериментальной установки: (1) реактор, (2) электронагреватель, (3) теплоизоляция, (4) клапаны, (5) смеситель, (6) цифровая видеокамера (или пирометр в случае фольги Pt, Рис.3.1), (7) оптическое окно, (8) датчик давления, (9) система сбора данных, (10) цифровой вольтметр и (11) измерительный мост, Pt проволока – одно из плеч моста.

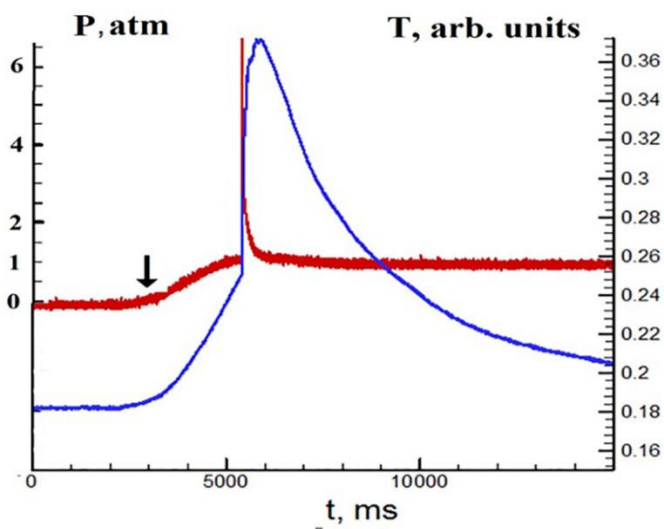


Рис. 3.4.

Одновременная регистрация давления (красная кривая) и температуры проволокой Pt (синяя кривая),  $T_0 = 320\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $P_0 = 1\text{ атм}$ . Стрелка показывает начало напуска газа.

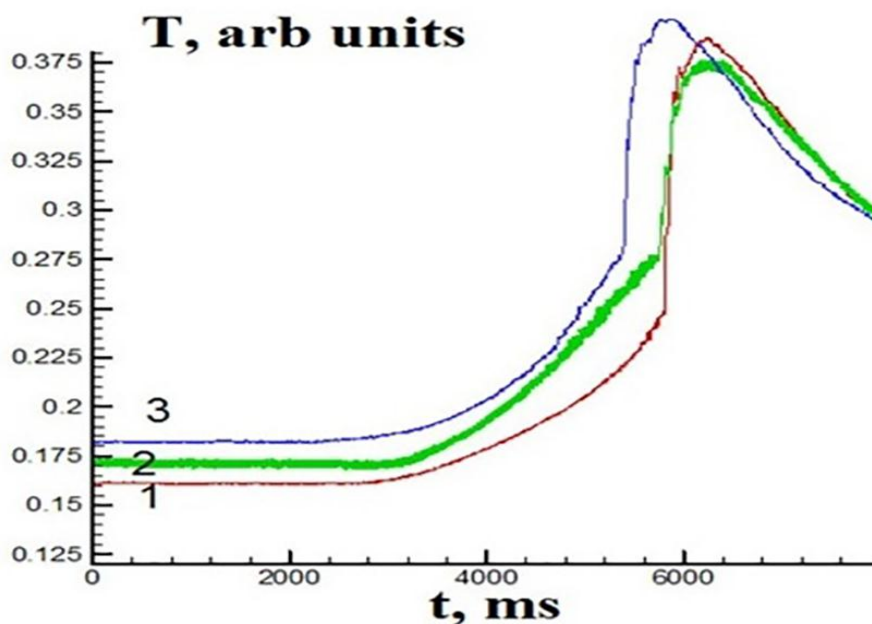


Рис. 3.5. Зависимость температуры от времени при инициированном воспламенении 40%  $\text{H}_2 + \text{воздух}$  Pt проволокой. 1 -  $T_0 = 280\text{ }^{\circ}\text{C}$ , 2 -  $T_0 = 300\text{ }^{\circ}\text{C}$ , 3 -  $T_0 = 320\text{ }^{\circ}\text{C}$ .  $P_0 = 1\text{ атм}$ . Для удобства кривые совмещены, поскольку времена задержки воспламенения отличаются друг от друга.

Следует отметить, что задержки воспламенения  $\tau$  для экспериментов, представленных на Рис.3.5, заметно отличаются:  $\tau (280\text{ }^{\circ}\text{C}) = 35\text{ с}$ ,  $\tau (300\text{ }^{\circ}\text{C}) = 10\text{ с}$ ,  $\tau (320\text{ }^{\circ}\text{C}) = 7,5\text{ с}$ . Таким образом, как уже было сказано выше,  $\tau$  достигает наибольшего значения в случае

самого первого эксперимента при  $280\text{ }^{\circ}\text{C}$  над “свежей” поверхностью Pt, при этом температура воспламенения на  $20\text{ }^{\circ}\text{C}$  ниже (красная кривая). В следующих экспериментах изучали зависимость поверхностного состояния Pt проволоки (начиная со “свежего”) от числа проведённых воспламенений. Как видно на Рис. 3.6, наибольшее значение периода задержки воспламенения наблюдается в первом эксперименте, значения  $\tau$  для поверхности Pt, обработанной воспламенениями, заметно короче. Также видно, что на “свежей” поверхности Pt в момент 4.5 с смесь 40%  $\text{H}_2$ -воздух близка к воспламенению; приблизительно к этому моменту происходит воспламенение на обработанной поверхности Pt.

В интервале времени между 4.5 с и 14 с поверхность некоторым образом изменяет своё состояние; затем происходит воспламенение.

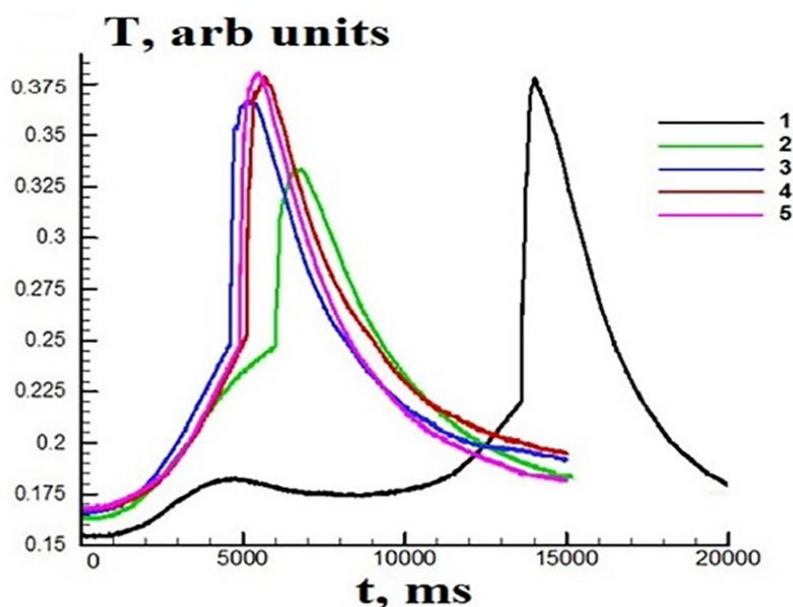


Рис. 3.6. Зависимость задержки воспламенения 40% смеси  $\text{H}_2$ -воздух над Pt проволокой от количества воспламенений (1-5).  $P_0 = 1$  атм.  $T_0 = 304\text{ }^{\circ}\text{C}$ .

. Кроме того, кривая 1 расположена ниже других. Это означает, что зависимость сопротивления от температуры у “свежей” Pt и обработанной Pt, т.е. у материалов “свежей” Pt проволоки и обработанной Pt-проволоки, заметно различается. Как показано в § 1, перед зажиганием поверхность Pt покрывается слоем оксида платины; после воспламенения часть слоя в виде ультрадисперсных частиц оксида Pt выделяется при нагревании и распространяется по объему реактора. Это говорит о том, что после первого воспламенения слой оксида платины становится настолько тонким, что не успевает восстановиться. Таким образом, первое воспламенение происходит над толстым слоем

оксида платины, следующие воспламенения происходят над поверхностью другого состава, который нуждается в дальнейшем исследовании с помощью методов, например, Оже или XPS спектроскопии.

Подводя итог, можно сделать вывод, что в реакции горения водорода металлическая Pt действует как источник тепла, подобный вольфрамовой проволоке, нагреваемой внешним источником. Однако в рассматриваемом случае Pt нагревается с помощью внутреннего источника, а именно поверхностной каталитической реакции. Следует также учитывать, что состав поверхностного слоя изменяется во время воспламенения от Pt оксида ( $PtO_2$ ) к другому составу, проявляя свойства, отличные от  $PtO_2$ .

#### **§4. Поверхностные режимы каталитического воспламенения горючих газов над благородными металлами**

В предыдущем параграфе показано, что химический состав поверхности платины изменяется при воспламенениях от оксида Pt к некоторому другому составу, что подразумевает возможность возникновения различных поверхностных режимов каталитического воспламенения в зависимости от степени обработки поверхности воспламенениями.

Широкое использование водорода в качестве топлива с необходимостью требует решения проблем, связанных с безопасностью производства, транспортировки и хранения водорода. Одной из основных опасностей является случайное воспламенение, поскольку водород имеет гораздо более широкие пределы воспламеняемости, чем большинство обычных топлив [56]. Возможным источником возгорания является горячая поверхность. Таким образом, важно иметь возможность выявлять и предотвращать условия, при которых может происходить воспламенение, когда смесь водорода и окислителя подвергается воздействию нагретой поверхности при входе в трубу, баллон или иную ёмкость для хранения. Однако водород трудно воспламенить только сжатием, поэтому используется некоторый дополнительный воспламенитель, например, запальная свеча [57]. Следовательно, конструкция устройств сгорания требует информации о воспламенении горячей поверхностью.

Каталитическое горение водорода представляет интерес, поскольку устройства каталитического сжигания водорода работают при сравнительно низких температурах и могут работать без выбросов  $CO_2$  и  $NO_x$  [58]. Для реакции горения  $H_2$  использование катализаторов должно гарантировать, что окисление  $H_2$  произойдёт без случайного взрыва. Сказанное в полной мере относится к благородным металлам в качестве

катализаторов. Кроме того, информация о реакциях  $H_2$  и  $O_2$  на поверхности катализатора важна для понимания механизмов многих коммерчески важных процессов, таких как селективное окисление и горение и зажигание смесей, содержащих  $H_2$ .

Каталитические преобразователи являются основной системой обработки выхлопных газов в автомобилях и других устройствах; они используют окислительно-восстановительный процесс для уменьшения токсичных выбросов. Для стимуляции реакции в качестве каталитических материалов используют благородные металлы. Однако катализаторы на основе Pt недостаточно эффективны для работы с метаном; Pd-катализатор может обеспечить более высокую конверсию метана [59]. Pd более пригоден для рекомбинаторов водорода в АЭС, поскольку каталитические частицы в качестве центров воспламенения, образованные разложением летучего оксида, не появляются в газовой фазе, что выгодно отличает Pd от Pt [16]. Экспериментальное значение эффективной энергии активации процесса оценивается различными методами как  $\sim 3.5 \pm 1.5$  ккал/моль, что характерно для поверхностных процессов [60]. Это указывает на заметную роль темновой реакции расходования  $H_2$  и  $O_2$ , наблюдаемой непосредственно при низких давлениях [60]. Возникновение такой реакции снижает вероятность случайного взрыва.

Недавно возродился интерес к получению водорода с использованием процесса риформинга углеводородов [61], где метан является одним из основных источников, а Rh или Pt являются основными катализаторами конверсии углеводородов в водород [62]. Автотермический риформинг как средство получения водорода приобретает академический и исследовательский интерес благодаря своей термодинамически нейтральной природе и достижимым условиям эксплуатации [63].

Был проведен ряд экспериментальных исследований для исследования воспламенения водорода горячей поверхностью. Мы сосредоточимся на наш взгляд на основных из них. Как упоминалось выше, Варнатц и его коллеги [64] изучали каталитическое горение и воспламенение водорода с использованием детальных кинетических механизмов, как для поверхностных, так и для газофазных реакций. Дойчманн и др. [65] изучали каталитическое воспламенение топлив на различных каталитических материалах. Используя численное моделирование, они показали, что один из реагентов почти полностью покрывает поверхность перед воспламенением. В серии экспериментов с очень тонкими каталитическими проволоками Риннемо и др. [54] определяли критическую температуру воспламенения водородных смесей в зависимости от состава смеси. Калинчак и др. [66] представили анализ каталитического воспламенения с использованием упрощенной модели гетерогенной химии. Этими авторами постулируется

однородный прогрев катализатора, что, как видно из наших экспериментов, не соответствует действительности. Таким образом, приведённые результаты показывают отсутствие универсальности концепции температуры зажигания и необходимость более глубокого понимания проблемы. Поэтому особенности воспламенения  $H_2$  над благородными металлами остаются недостаточно ясными.

Данный параграф посвящен экспериментальным исследованиям воспламенения водорода и смеси водорода и пропана с воздухом над Pd проволокой и фольгой при общих давлениях  $1 \div 2$  атм и начальной температуре  $60 \div 270$  °С с использованием высокоскоростной кинематографии для установления особенностей воспламенения на поверхности благородного металла.

### **Экспериментальная часть**

Опыты проводили со стехиометрическими по горючему газовыми смесями ( $H_2 + 30 \div 70\% C_3H_8$ ) стехиом + воздух и  $40\% H_2 +$  воздух. Использованный в экспериментах реактор представлял собой нагреваемый цилиндр из нержавеющей стали длиной 25 см и диаметром 14 см, снабженный съёмными крышками и оптическим лейкосапфировым окном в одной из крышек (Рис. 1 [67]). Откачанный и нагретый до нужной температуры реактор заполняли газовой смесью из буферного объема высокого давления до 1 атм. Каталитическое воспламенение обеспечивали проволокой Pd (толщиной 0.3 мм и длиной 80 мм) или фольгой Pd (толщиной 0.06 мм, шириной 30 мм и длиной 80 мм, наполовину свернутой в трубку, см. рисунки ниже). Опыты по обнаружению первичных очагов воспламенения на каталитической проволоке с помощью скоростной кинематографии проводили при общем давлении 1 атм с помощью цветных высокоскоростных камер Casio Exilim F1 Pro (частота кадров  $600 \text{ c}^{-1}$ ) и PHANTOM со скоростью до  $10\,000 \text{ c}^{-1}$  чувствительный в спектральном диапазоне  $420 \div 740$  нм. Точность измерений температуры составляла  $\pm 0.3\text{K}$ . Перед каждым экспериментом реактор откачивали до  $10^{-2}$  торр. Общее давление в реакторе контролировали с помощью вакуумметра, а давление в буферном объеме контролировали с помощью манометра. Использовали химически чистые газы и 99,85% Pd.

### **Результаты и обсуждение**

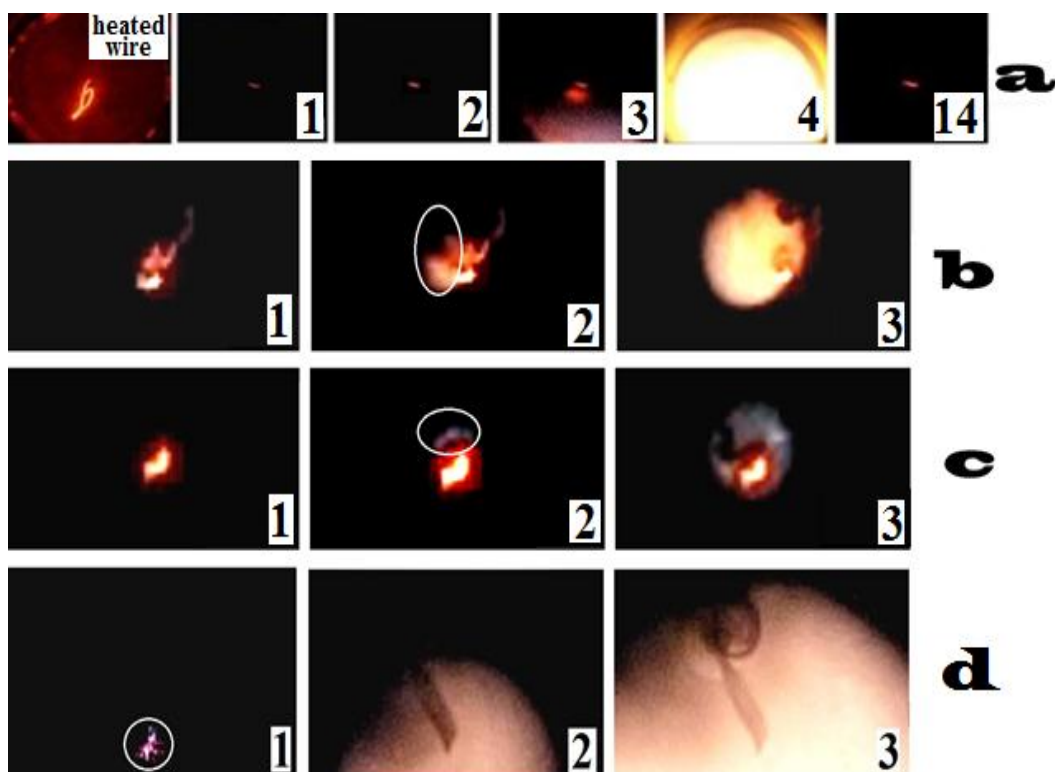


Рис. 4.1

- а) Высокоскоростная съемка каталитического воспламенения смеси 40%  $\text{H}_2$  + воздуха на Pd проволоке, рамка слева - внешний источник, обеспечивающий нагрев проволоки до температуры воспламенения. 600 кадров  $\text{с}^{-1}$ ,  $T_0 = 60\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $P_0 = 1\text{ атм}$ .
- б) Высокоскоростная съемка каталитического воспламенения смеси (70%  $\text{H}_2$  + 30%  $\text{C}_3\text{H}_8$ ) стехиом + воздух над проволокой Pd, 600  $\text{с}^{-1}$ ,  $T_0 = 61,5\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $P_0 = 1\text{ атм}$ .
- в) Высокоскоростная съемка каталитического воспламенения смеси (70%  $\text{H}_2$  + 30%  $\text{C}_3\text{H}_8$ ) стехиом + воздух над проволокой Pd, 600  $\text{с}^{-1}$ ,  $T_0 = 61,5\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $P_0 = 1\text{ атм}$ ,
- д) Высокоскоростная съемка каталитического воспламенения смеси 40%  $\text{H}_2$  + воздух над проволокой Pd, 1200  $\text{с}^{-1}$ ,  $T_0 = 154\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $P_0 = 1\text{ атм}$ , Белые круги выделяют первичные очаги воспламенения. Первый кадр соответствует моменту возникновения первичного очага воспламенения.

Типичные последовательности кадров каталитического воспламенения при 1 атм: а) 40% смеси  $\text{H}_2$  + воздух над проволокой Pd, б-в) смеси (70%  $\text{H}_2$  + 30%  $\text{C}_3\text{H}_8$ ) стехиом + воздух над проволокой Pd при 61,5  $^\circ\text{C}$  и в) 40%  $\text{H}_2$  + воздух над фольгой Pd при 154  $^\circ\text{C}$  приведены на Рис. 4.1. В соответствии с данными [16, 67], проволока/фольга из Pd раскаляется докрасна до и после воспламенения из-за каталитических реакций на поверхности Pd. Температура воспламенения на Pd проволоке ниже для смеси (70%  $\text{H}_2$  + 30%  $\text{C}_3\text{H}_8$ ) стехиом + воздух, чем на фольге Pd для более легковоспламеняющейся смеси 40%

$H_2$  + воздух из-за высокой скорости отвода тепла от горячего первичного очага воспламенения, определяемой сечением проводника тепла, который заметно выше для фольги. Как видно на рисунке, проволока нагревается неравномерно (сравните кадры 1-3 с левым кадром на Рис. 4.1а; локализованные начальные очаги воспламенения хорошо видны на соответствующих кадрах на Рис.4.1b-d. Как видно, местоположение первичного центра воспламенения меняется от воспламенения к воспламенению (Рис. 4.1b,c кадр 2). Результат согласуется с тем, что мы получили в [5]: объёмный процесс воспламенения смесей  $H_2$ -воздух и углеводород-воздух при атмосферном давлении начинается с возникновения первичного очага на наиболее химически активном участке поверхности. Все эксперименты по высокоскоростной регистрации каталитического воспламенения смеси 40%  $H_2$  + воздух над фольгой Pd с помощью камеры PHANTOM показали, что первичный очаг воспламенения возникает на поверхности реактора (Рис. 4.2а,  $4000\text{ с}^{-1}$ ); в последующих экспериментах при тех же условиях место возникновения первичного центра меняется (Рис. 4.2b). Следует отметить, что высокоскоростная съемка развивающегося каталитического воспламенения смеси 40%  $H_2$  + воздух над фольгой Pd ( $10000\text{ с}^{-1}$ ) показывает движение газа к центру реактора после касания стенок реактора. Обратим внимание на движение частиц пыли, сорванных со стенок, к центру (кадры 32, 36), и последующий сильный нагрев продуктов реакции из-за сжатия (эффект Махе [68]).

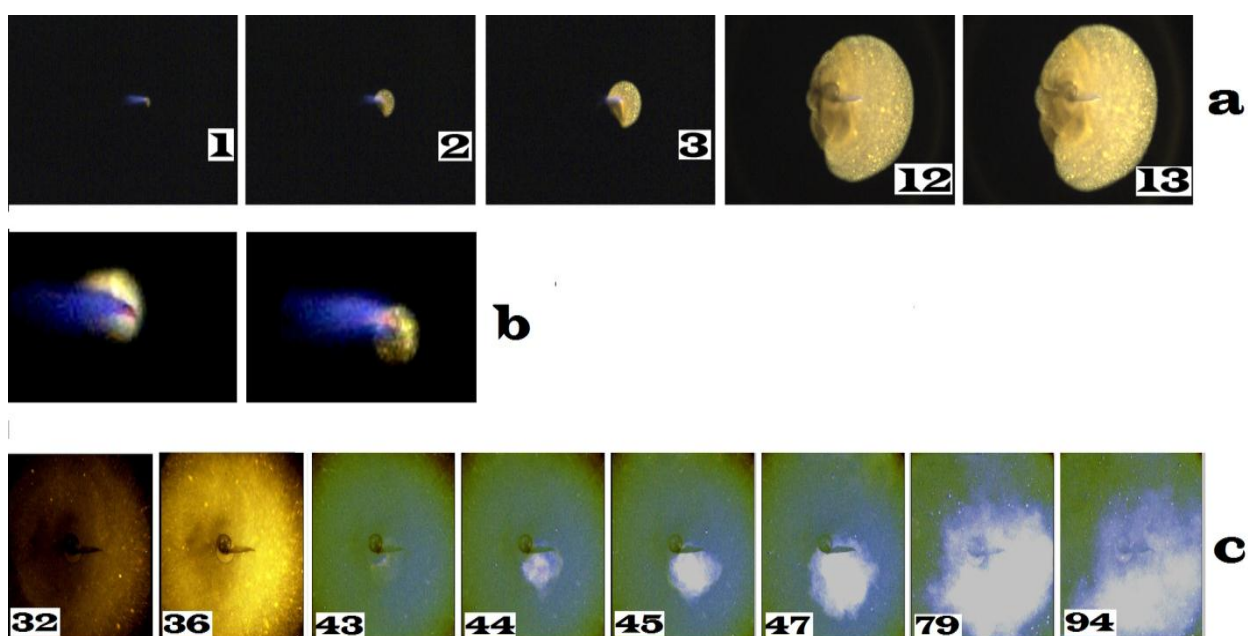


Рис. 4.2

а) Высокоскоростная видеосъемка каталитического воспламенения смеси 40%  $H_2$  + воздух над фольгой Pd,  $4000\text{ с}^{-1}$ ,  $T_0 = 150\text{ °C}$ ,  $P_0 = 1\text{ атм}$ . Первый номер кадра соответствует моменту возникновения первичного очага воспламенения.

- б) Фотографии инициирования пламени Pd катализатором для двух последующих экспериментов, сделанные с помощью высокоскоростной съемки каталитического воспламенения смеси 40%  $H_2$  + воздух над фольгой Pd,  $10000\text{ c}^{-1}$ ,  $T_0 = 150\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $P_0 = 1\text{ атм}$ ,
- с) Высокоскоростная съемка развивающегося каталитического воспламенения смеси 40%  $H_2$  + воздух над фольгой Pd,  $10000\text{ c}^{-1}$ ,  $T_0 = 150\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $P_0 = 1\text{ атм}$ . Первый номер кадра соответствует моменту возникновения первичного очага воспламенения.

Это означает, что инициирование процесса термического воспламенения всегда определяется наличием активных центров на поверхности, свойства которых определяются как поверхностными дефектами, имеющими избыток свободной энергии, так и их каталитическими свойствами; процесс воспламенения включает стадии разогрева, локального воспламенения и распространения пламени. Химическая активность различных участков поверхности меняется от одного воспламенения к другому. Основная особенность процесса воспламенения заключается в том, что воспламенение происходит на отдельных участках поверхности при однородной температуре поверхности реактора. Следовательно, горение происходит на поверхности однородно прогретого реактора даже в условиях почти однородного прогрева газовой смеси.

Следует отметить в этой связи, что воспламенение горючей смеси в нагретом реакторе в вихревом потоке, напротив, является однородным [8]. Если в установке отсутствует вихревой поток, как это имеет место в условиях данной работы, то воспламенение неоднородно, т.е. режимы термического воспламенения качественно различаются. Очевидно, что эти режимы не определяются кинетикой реакции, которая остается неизменной; фактически, они регулируются только газовой динамикой. *Это означает, что если исследователь применяет, например, метод перепуска, он должен провести определенные оценки геометрии потока в установке, чтобы исключить факторы, которые могут препятствовать получению требуемых результатов. Эти факторы не могут быть сведены к сравнению характерных времен однородных химических и газодинамических процессов; в этом случае необходимо учитывать гетерогенные реакции.*

## **§5. Воспламенение водорода и дейтерия над благородными металлами при низких давлениях.**

Основываясь на результатах, полученных в предыдущих параграфах, можно сделать вывод, что полученной информации теперь достаточно, чтобы дать качественное

описание механизма воспламенения на каталитической поверхности. В этом параграфе также описаны особенности горения дейтерия по сравнению с водородом над благородными металлами.

Как мы указывали выше, развитие технологии каталитически стабилизированного горения требует разработки катализаторов с повышенной активностью и термической стабильностью. Это в свою очередь требует понимания природы каталитических поверхностных процессов, знания подробного низкотемпературного гомогенного кинетического механизма и его взаимосвязи с механизмом гетерогенных химических превращений. Воспламенение в каталитическом реакторе угрожает целостности реактора и рабочего пространства, поэтому возможность предотвращения такого события представляет первостепенный интерес для конструкции реактора. Воспламенение в газовой фазе определяется взаимосвязью гетерогенных и гомогенных факторов (каталитический расход топлива, реакции адсорбции/десорбции с участием радикалов). Следовательно, надежный контроль гомогенного воспламенения требует знания механизма горения в присутствии катализатора. Чтобы стимулировать реакцию, в качестве каталитических материалов используются благородные металлы, такие как Pt, Rh, Ru и Pd. Катализаторы на основе Pt недостаточно эффективны при окислении метана; однако Pd-катализатор обеспечивает более высокую конверсию метана [59].

Благородные металлы по-разному влияют на воспламеняемость смесей водород-метан. Было показано, что температура воспламенения смеси 40%Н<sub>2</sub> - воздух над металлом Pd (70 °С, 1 атм) на ~ 200<sup>0</sup> меньше, чем над поверхностью Pt (260 °С, 1 атм) [69]. Кроме того, Pd воспламеняет стехиометрические смеси (30 ÷ 60% Н<sub>2</sub> + 70 ÷ 40% СН<sub>4</sub>) + воздух ( $\theta = 1$ , коэффициент эквивалентности  $\theta$  - доля топлива в смеси с воздухом:  $\theta\text{Н}_2 + 0,5(\text{O}_2 + 3,76 \text{N}_2)$ ); металлическая Pt не может воспламенить их до 450<sup>0</sup>С, т.е. Pd более эффективен, чем Pt. Также было показано, что ячеистая структура фронта пламени при воспламенении водорода над Pd не наблюдается в отличие от поверхности Pt. Таким образом, Pd более пригоден для рекомбинаторов водорода на АЭС, поскольку, в отличие от Pt, в газовой фазе не могут появляться каталитические частицы в качестве центров воспламенения, образующихся при разложении летучего оксида [16]. Экспериментальное значение эффективной энергии активации каталитического воспламенения над Pt составляет ~ 18 ккал/моль и близко энергии активации реакции разветвления  $\text{H} + \text{O}_2$  [22]; значение энергии активации над Pd составляет ~ 3.5 ккал/моль, что характерно для поверхностных процессов [69]. Это указывает на заметную роль темновой реакции потребления Н<sub>2</sub> и О<sub>2</sub>, также называемой “беспламенным горением”, которая наблюдается

при низких давлениях [70]. Протекание этой реакции, очевидно, снижает вероятность случайного взрыва.

В литературе описан ряд экспериментальных исследований по изучению воспламенения водорода горячей поверхностью. Уильямс и др. [71] предложили модель каталитического горения водорода при высоких температурах. Варнатц [64] изучал каталитическое горение и воспламенение водорода на основе детальных кинетических механизмов как поверхностных, так и газофазных реакций. Дойчманн и др. [65] исследовали каталитическое воспламенение топлив на различных материалах катализатора. Ими показано с помощью численных расчетов, что перед воспламенением степень покрытия поверхности для одного из реагентов близка к единице. В экспериментах с очень тонкими каталитическими проволоками Риннемо и др. [54] определяли критическую температуру воспламенения водородных смесей в зависимости главным образом от соотношения компонентов смеси. Калинчак и др. [66] представили анализ каталитического воспламенения с использованием упрощенной модели гетерогенной химии. Однако поскольку большинство констант скорости для детальных механизмов, очевидно, не было определено экспериментально, то ожидать прогностических свойств от таких расчётов не следует. Во всех работах разогрев каталитической проволоки в реакции считался однородным, что противоречит нашим экспериментальным данным. Эти результаты свидетельствуют о необходимости более глубокого понимания проблемы, поскольку имеющиеся расчётные данные даже качественно не описывают эксперимент.

Известно, что водород и дейтерий образуют с палладием бинарные интерметаллические гидриды/дейтериды, таким образом предметом исследования в данной работе были, по существу, особенности воспламенения на поверхностях гидридов благородных металлов. В отличие от многих известных гидридов металлов, происходит очень незначительная макроскопическая деформация решетки палладия, и механические свойства гидрида очень похожи на свойства чистого металла. До настоящего времени активные исследования системы гидрид/дейтерид палладия проводились почти 150 лет. Для этой системы были опубликованы многочисленные обзоры [72]. В 1957 году были зарегистрированы первые дифракционные картины  $\beta$  - PdH и  $\beta$  - PdD [73]. Был обнаружен “обратный изотопный эффект” [74], т.е. более тяжелые изотопы водорода имеют более высокую критическую температуру. Аналогичные “обратные изотопные эффекты” также обнаружены для скоростей диффузии изотопов водорода через решетку палладия. При низких температурах изотопы водорода проявляют “обратный изотопный эффект” (более тяжелые изотопы диффундируют быстрее, чем их более легкие аналоги).

Настоящий параграф посвящен экспериментальным исследованиям горения водорода и дейтерия при низких давлениях над проволоками Rh, Ru, Pd и Pt при общем давлении от 10 до 180 Торр и начальной температуре 200÷500°С. Целью экспериментов являлось установление зависимости пределов каталитического воспламенения над поверхностями благородных металлов от температуры и выявление определяющих факторов задачи воспламенения газа каталитической поверхностью. Проведено макрокинетическое исследование химических свойств двух изотопов водорода (протия и дейтерия), растворенных в родии и палладии, а именно изучение влияния гидридов и дейтеридов благородных металлов на горение водорода и дейтерия.

### **Экспериментальная часть**

Эксперименты проводили со стехиометрическими газовыми смесями  $2 \text{H}_2/\text{D}_2 + \text{O}_2$ . Реактор представлял собой кварцевый реактор диаметром 4 см и длиной 30 см, нагреваемый с помощью электропечи (Рис. 5.1); температуру контролировали термопарой. Реактор был снабжен оптическим кварцевым окном на торце. Реактор использовали для изучения термического/каталитического воспламенения, обеспечиваемого проволоками Pd и Pt (толщиной 0.3 мм и длиной 80 мм), а также образцами Rh и Ru, которые были изготовлены путем электрохимического осаждения слоев Rh или Ru толщиной 15 мкм на проволоку Pd (толщиной 0.3 мм и длиной 80 мм). Pd был выбран потому, что его коэффициент теплового расширения наиболее близок к коэффициентам Rh и Ru [75], поскольку металлический рутений хрупок и его нельзя растянуть в проволоку; проволока металлического родия сравнительно дорогая. Точность измерений температуры составляла  $\pm 0.3\text{K}$ . Регистрацию воспламенения и распространения пламени осуществляли с помощью цветной скоростной камеры Casio Exilim F1 Pro (частота кадров -  $600 \text{c}^{-1}$ ), чувствительной в спектральном диапазоне 420 - 740 нм.

Общую интенсивность хемилюминесценции в реакторе регистрировали с помощью фотодиода FD – 24а (Рис.5.1, 12). Видеозапись включали в произвольный момент перед напуском смеси в реактор. Видеофайл сохраняли в памяти цифровой камеры Casio Exilim F1 Pro или Nikon 1J2 и затем переносили на компьютер для последующего анализа (Рис. 5.1, 7). Откачанный и нагретый реактор заполняли газовой смесью из буферного объема высокого давления до необходимого давления, при воспламенении измеряли сопротивление проволок. Предельное давление каталитического воспламенения рассматривали как среднее давление  $P$  Торр; при  $P + 0.02 P$  воспламенение происходит,

при  $P = 0.02 P$  оно не происходит, при прочих равных условиях. Время откачки между экспериментами составляло 30 минут. Предел каталитического воспламенения измеряли при повышении давления с шагом 2 Торр до тех пор, пока не происходило воспламенение (при повышении температуры из состояния отсутствия воспламенения, ВПКВ), и при снижении давления с тем же шагом, пока воспламенение больше не наблюдалось (при снижении температуры из состояния каталитического воспламенения, НПКВ).

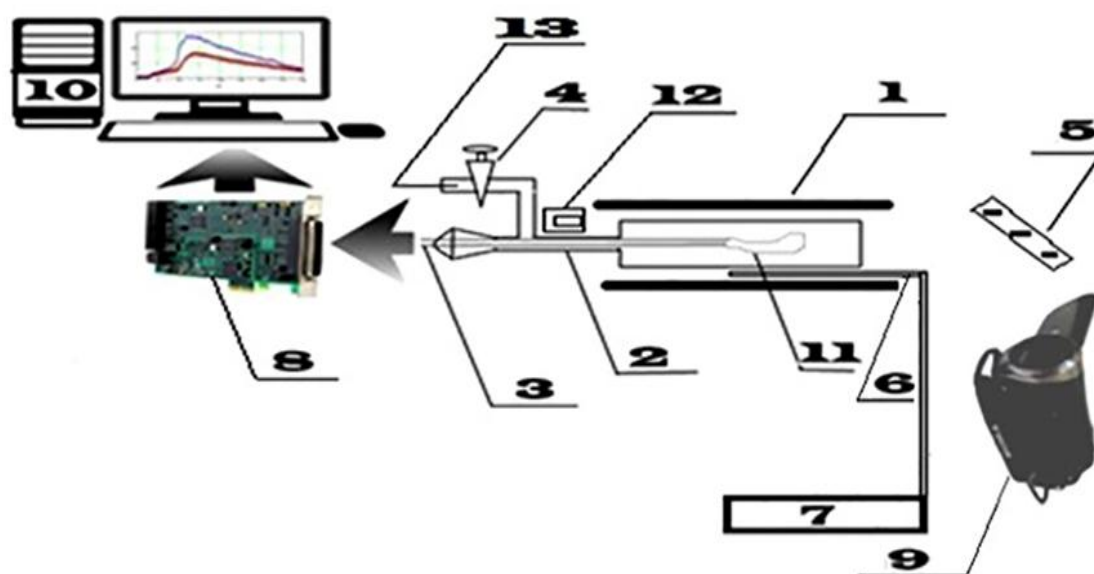


Рис.к 5.1

Схема экспериментальной установки для исследования термического/каталитического воспламенения над проволокой из благородного металла. (1) электрическая печь, (2) кварцевый реактор диаметром 4 см и длиной 30 см, (3) вакуумный ввод, (4) вакуумный клапан, (5) вращающееся зеркало, (6) термопара, (7) милливольтметр термопары, (8) компьютерная система на базе АЦП, (9) цифровая камера Casio Exilim F1 Pro или Nikon 1J2, (10) компьютер, (11) проволока из благородного металла, (12) фотодиод FD-24а, (13) вход для газа, к манометру, к насосу.

Микроструктуру пленок Pd исследовали с помощью полевого эмиссионного сканирующего электронного микроскопа сверхвысокого разрешения (SEM) Zeiss Ultra Plus (Германия), оснащенного пультом рентгеновского микроанализа INCA 350 Oxford Instruments. Среднюю температуру проволоки во время зажигания регистрировали системой сбора данных на основе АЦП с учетом температурной зависимости удельного сопротивления металла. Перед каждым экспериментом реактор откачивали до  $10^{-2}$  Торр. Общее давление в реакторе контролировали с помощью вакуумметра (рис. 5.1, 10), а

давление в буферном объеме контролировали с помощью манометра. Использовали химически чистые газы, 99.99% Pt и 99.85% Pd.

***а) Воспламенение водорода над родием, рутением, палладием и платиной***

Были определены пределы каталитического воспламенения ВПКВ и НПКВ термического/каталитического воспламенения смеси  $2 \text{H}_2 + \text{O}_2$  над Pt, Pd, Ru/Pd и Rh/Pd в координатах P – T [22]. Эксперименты показали, что при отсутствии воспламенения вблизи предела каталитического воспламенения общее давление в реакторе снижается на одну треть без взрыва; т.е. реакция продолжается до её завершения. Важно отметить, что после предыдущего воспламенения водяной пар должен быть полностью откачан из реактора перед следующим экспериментом; в противном случае воспламенение может не произойти.

Как показано в §4 (Рис. 4.1) и в соответствии с данными [16, 70], проволока Rh/Pd раскаляется докрасна до и после воспламенения из-за каталитических реакций на поверхности катализатора. Как видно из Рис. 4.1, проволока нагревается неравномерно (сравните кадры 1-3 с левым кадром Рис. 4.1а); начальные очаги воспламенения хорошо видны на кадре 3 Рис. 4.2 б,в). Как видно, расположение первичного каталитического центра меняется от воспламенения к воспламенению. Следовательно, поскольку для прогрева всей проволоки требуется определенное время, значения температуры, полученные в результате изменения сопротивления, занижены и соответствуют средней температуре проволоки. Разница в температуре поверхности благородного металла в момент, предшествующий воспламенению, и температуре первичного очага воспламенения на поверхности при воспламенении оценена в [16, 70] и может достигать  $\geq 200^\circ$  при 1 атм [70]; при более низких давлениях она должна быть меньше из-за обрыва цепей в цепной реакции горения и потерь тепла (см. ниже).

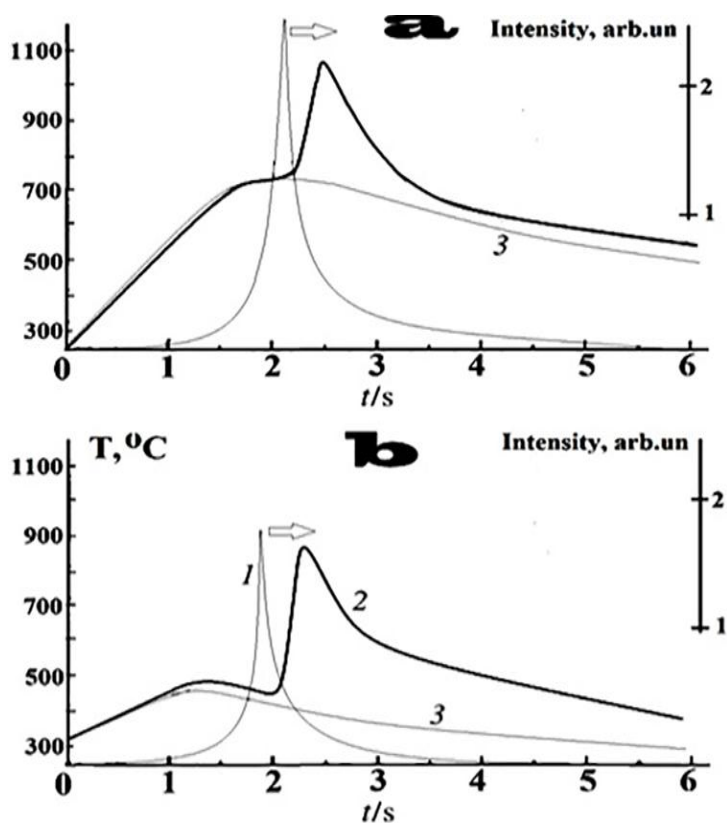


Рис. 5.2

Измерение хемилюминесценции в реакции  $2\text{H}_2 + \text{O}_2$  с помощью фотодиода и среднего значения разогрева по зависимости сопротивления от температуры каталитической проволоки с использованием компьютерной системы сбора данных на основе АЦП, а - проволока Rh/Pd, (1) воспламенение, зарегистрированное фотодиодом FD-24a,  $T_0 = 233$  °С,  $P_0 = 139$  Торр; (2) средняя температура проволоки,  $T_0 = 233$  °С,  $P_0 = 139$  Торр, произошло воспламенение; (3) средняя температура проволоки,  $T_0 = 231$  °С,  $P_0 = 135$  Торр, воспламенения нет.

б – проволока Ru/Pd, (1) воспламенение, зарегистрированное с помощью фотодиода FD – 24 а,  $T_0 = 310$  °С,  $P_0 = 99$  Торр; (2) средняя температура провода,  $T_0 = 310$  °С,  $P_0 = 99$  Торр, произошло воспламенение; (3) средняя температура провод,  $T_0 = 310$  °С,  $P_0 = 95$  Торр, воспламенения нет.

Ранее мы показали, что воспламенение смеси  $2\text{H}_2 + \text{O}_2$  над Pt проволокой в реакторе, аналогичном использованному в этом параграфе, не происходит при общем давлении ниже 180 Торр при 288°С [70]. Ранее мы сообщали [16, 76], что термическое/ каталитическое воспламенение смеси 40%  $\text{H}_2 +$  воздух при 1 атм над Pt уже происходит при 260°С в реакторе диаметром 140 мм. Таким образом, при более низких давлениях наряду с каталитической активностью и состоянием поверхности следует учитывать

гетерогенный обрыв цепей на стенках реактора, а также тепловые потери. В [70] было показано, что при общем давлении 180 Торр среднее время достижения частицей стенки в реакторе с меньшим радиусом намного меньше, чем для реактора с радиусом 7 см при 1 атм. Таким образом, роль гетерогенного обрыва цепей возрастает с уменьшением диаметра реактора. То же самое относится и к потерям тепла.

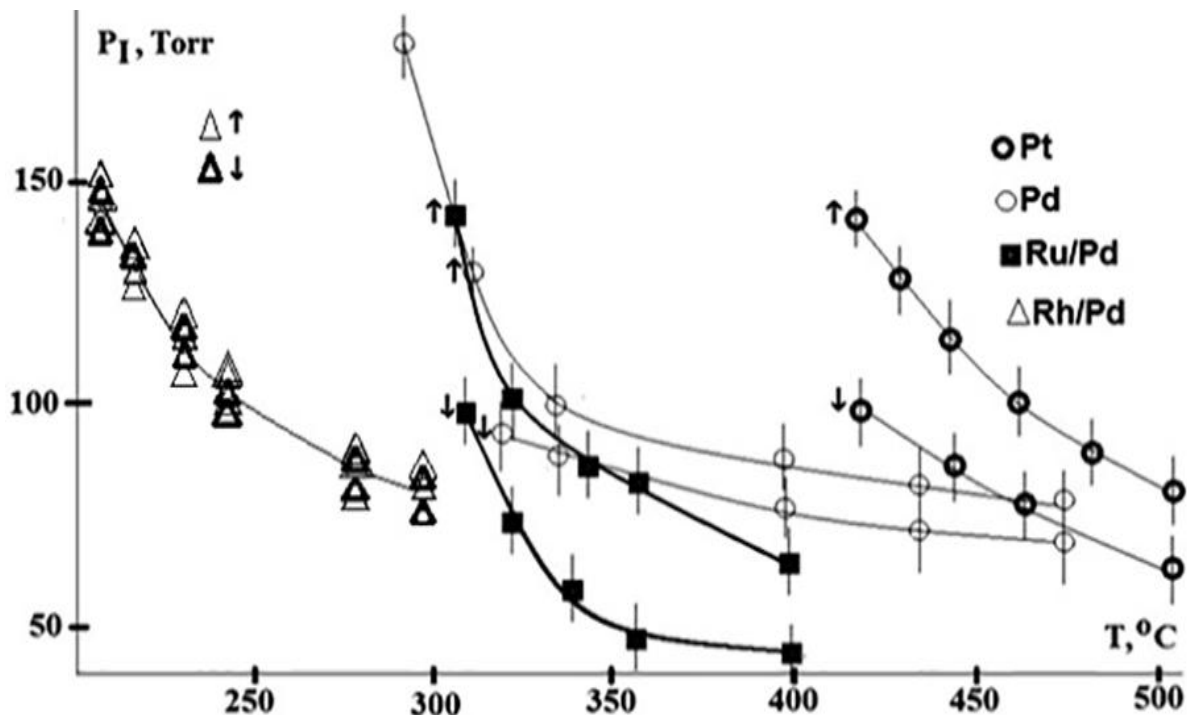


Рис. 5.3

Области термического/каталитического воспламенения смесей  $2\text{H}_2 + \text{O}_2$  на проволоках из благородных металлов в координатах давление-температура. Стрелка, направленная вверх, соответствует процедуре повышения температуры из состояния отсутствия воспламенения (подход снизу, ВПКВ), а стрелка, направленная вниз, соответствует снижению температуры из состояния каталитического воспламенения (подход сверху, НПКВ). Справа от каждой кривой происходит воспламенение, слева – воспламенение не происходит.

Измерение динамики воспламенения  $2\text{H}_2 + \text{O}_2$  с использованием температурной зависимости сопротивления с помощью компьютерной системы сбора данных на базе АЦП проволок Rh/Pd и Ru/Pd показано на Рис. 5.2 а,б соответственно. Согласно описанным выше экспериментам, активность каталитической проволоки выражается в возникновении локальных очагов воспламенения на проволоке (см. §3 и Рис. 2 [19], где на кадрах четко наблюдаются локальные очаги воспламенения на фольге Pt, и Рис. 2.2), из которых распространяется волна горения. Это выражается также в темновой

каталитической реакции расщепления смеси  $2\text{H}_2 + \text{O}_2$ . Каталитический процесс предварительного нагрева проволоки обеспечивает разогрев, которого достаточно для воспламенения смеси [16, 40, 77]. Как указано выше, значение температуры прогрева занижено, поскольку провод неравномерно нагревается во время воспламенения (Рис. 4.1).

Области самовоспламенения смесей  $2\text{H}_2 + \text{O}_2$  над каталитическими проволоками представлены на Рис. 5.3 в координатах P-T. Как видно на рисунке, Rh является наиболее активной поверхностью, поверхности Ru и Pd менее активны; каталитическая активность последних примерно одинакова.

Обратим внимание, что над проволоками Ru, Pt и Pd. наблюдается явление гистерезиса. Предельное значение воспламенения, измеренное над проволокой, которая не обрабатывалась воспламенениями (при повышении температуры из состояния отсутствия воспламенения, ВПКВ), выше, чем значение НПКВ, измеренное при снижении температуры из состояния каталитического воспламенения; то же самое относится к периодам задержки воспламенения. Периоды задержки, измеренные при снижении температуры из состояния каталитического воспламенения, не превышают нескольких секунд; хотя они, измеренные при повышении температуры из состояния отсутствия воспламенения, достигают 120 с. Более высокий предел воспламенения ВПКВ, полученный путем повышения температуры из состояния отсутствия воспламенения, является обратимым и может быть достигнут снова после нескольких воспламенений или путем обработки реактора воздухом или  $\text{O}_2$ . Это означает, что состояние поверхности благородного металла и, вероятно, ее состав (см. ниже) изменяются в процессе воспламенения. Поскольку предел воспламенения возвращается к своему первоначальному значению после определенной обработки, состояние поверхности можно восстановить. Таким образом, предел воспламенения постоянно уменьшается после первого воспламенения, пока не достигнет самого низкого значения НПКВ, которое может быть измерено при снижении температуры от состояния первого каталитического воспламенения; обработка воздухом или  $\text{O}_2$  восстанавливает предел воспламенения до его первоначального значения ВПКВ. Природа этого явления требует дальнейшего изучения.

Наблюдаемое явление гистерезиса означает, что каталитическая поверхность изменяет свое состояние после воспламенения в соответствии с [16, 40, 77, 78]. Между тем, как видно на рисунке, поверхность Rh не демонстрирует этого явления; предельные значения воспламенения, измеренные с помощью обеих процедур, практически равны. Как указано ниже, это может быть связано с тем, что, хотя при  $600 \div 800^\circ \text{C}$  на поверхности Rh образуется оксидная пленка  $\text{Rh}_2\text{O}_3$ , но при повышении температуры до  $1000^\circ \text{C}$  оксидная

пленка на поверхности Rh снова разлагается с образованием металла; таким образом, поверхность не меняет свой состав.

Была изучена морфология проволок Rh, Ru и Pd до и после 50 воспламенений (при начальном давлении 100 Торр). Pt проволоку не исследовали, поскольку после воспламенения она быстро покрывается оксидом PtO<sub>2</sub> [16]; таким образом, изменение внешнего вида поверхности не может быть надежно интерпретировано. Результаты исследования методом электронной спектроскопии представлены на Рис. 5.4.

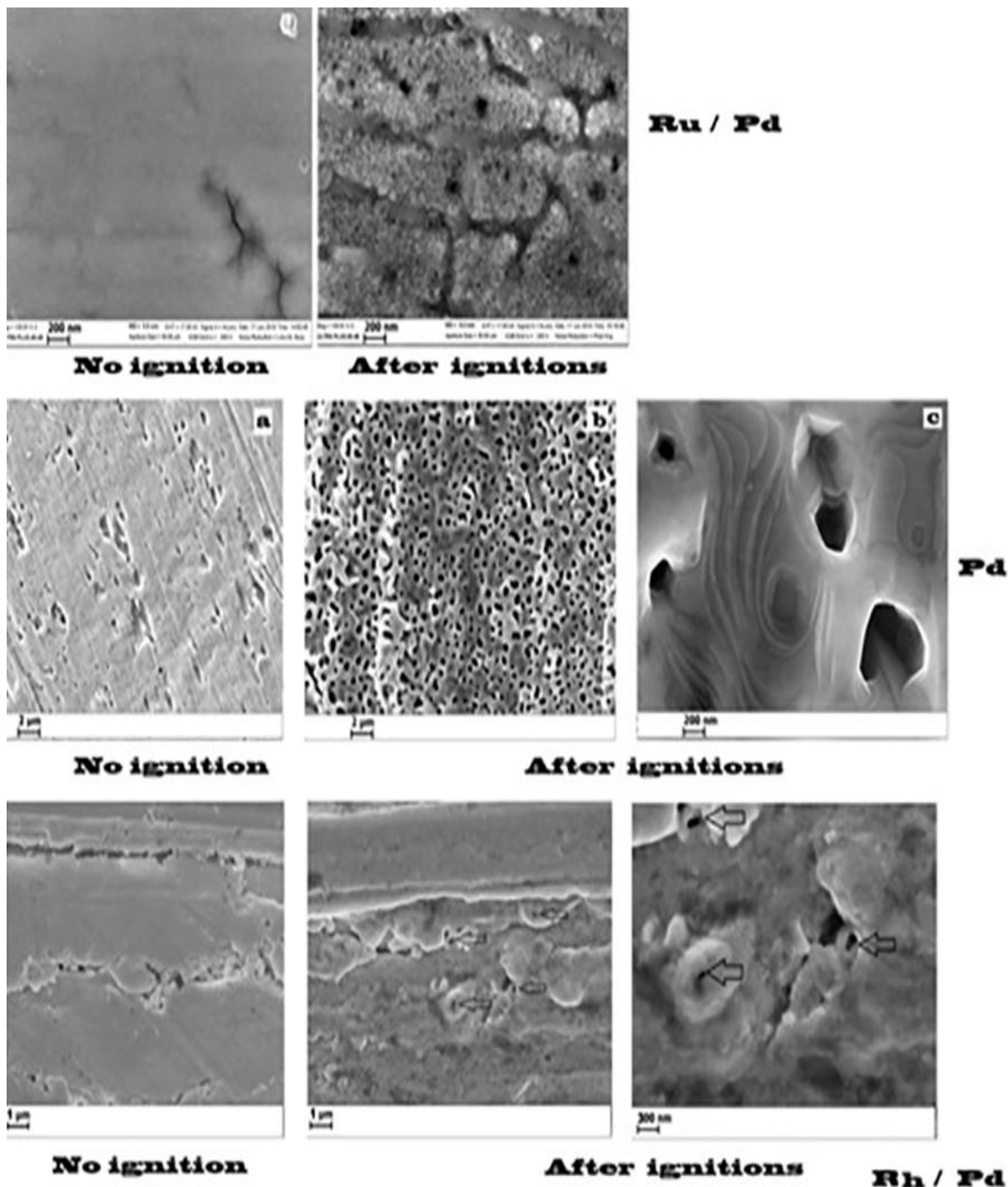


Рис. 5.4.

SEM микрофотографии поверхности проволоки: исходной проволоки, обработанной 50 воспламенениями проволоки. Стрелки указывают на фигуры травления.

Как видно, необработанные образцы представляют собой поверхность со следами прокатки (Рис. 5.4, первые микрофотографии слева, воспламенений не было). В образцах, обработанных воспламенениями, развиваются дефекты в виде отверстий (Рис. 5.4, после воспламенений). Их глубина достигает  $< 1$   $\mu\text{м}$  в случае проволок Pd и Rh/Pd. Эти дефекты, по-видимому, сосредоточены на фигурах травления; травящие вещества, очевидно, являются активными промежуточными продуктами окисления  $\text{H}_2$ . Как видно на рисунке, взаимодействие реакции  $2\text{H}_2 + \text{O}_2$  с Pd и Ru наиболее выражено по сравнению с поверхностью Rh, это может быть причиной отсутствия явления гистерезиса при горении водорода над родием.

В [77] частицы PdO наблюдали с помощью скоростной цветной кинематографии. Частицы образуются в процессе окисления поверхности Pd; они частично разлагаются до Pd и  $\text{O}_2$  при температуре продуктов горения. Это означает, что катализатор (Pd) расходуется в реакции химического травления, скорее всего, с активными промежуточными продуктами пламени; однако скорость этого процесса заметно меньше, чем в случае Pt. Как известно [78], свежеполученный рутений в мелкодисперсном состоянии довольно интенсивно реагирует с кислородом, нагреваясь до красного каления. Нагрев металлического рутения в атмосфере кислорода до температуры  $1000$   $^\circ\text{C}$  приводит к образованию твердого оксида  $\text{RuO}_2$  на поверхности. При температурах выше  $700$   $^\circ\text{C}$  наблюдаются потери веса металла из-за образования летучего оксида  $\text{RuO}_4$ ; таким образом, Ru также расходуется в процессе горения.

Как показано в [79], родий при нагревании на воздухе обладает своеобразным поведением. При температуре от  $600$  до  $800$   $^\circ\text{C}$  на его поверхности образуется оксидная пленка  $\text{Rh}_2\text{O}_3$ . Когда температура повышается с  $800$  до  $1000$   $^\circ\text{C}$ , оксидная пленка на поверхности родия снова разлагается на металл и кислород. Это означает, что Rh расходуется в наименьшей степени в реакции с промежуточными продуктами процесса горения; это согласуется с экспериментом, представленным на Рис. 5.4.

Выше мы упоминали, что существуют принципиальные расхождения в анализе проблемы воспламенения горючих газовых смесей с помощью каталитической проволоки. В работе [65], в экспериментах по определению температуры каталитического воспламенения, горючая смесь медленно текла при атмосферном давлении вокруг каталитической проволоки или в направлении каталитической фольги. Температуру

катализатора повышали путем ступенчатого увеличения тока, подаваемого на катализатор, т.е. катализатор нагревался внешним источником. Однако в [80] расчеты температуры каталитического воспламенения были сопоставлены с данными, полученными без внешнего источника нагрева [65], что неверно. Кроме того, в условиях потока температура воспламенения смесей  $H_2 - O_2$  над фольгой Pd снижается для более бедных смесей [65]; эта особенность согласуется с расчетами [65, 80]. Мы же показали, что в статических условиях в нагретом химическом реакторе с проволокой Pd внутри температура каталитического воспламенения смеси  $H_2 - O_2$ , наоборот, увеличивается с увеличением концентрации  $H_2$  в горючей смеси [76]. В [65], рассмотрен подробный механизм адсорбции-десорбции и поверхностного окисления водорода на платине, приведены константы 23 элементарных реакций. Очевидно, что эти константы представляют собой скорее оценки, которые, как обычно, сделаны из общих соображений, а не экспериментальные величины, поэтому достоверность расчетов весьма сомнительна. Во всех рассмотренных выше работах, а также в [54, 66] предполагается, что температура проволоки при каталитическом воспламенении однородна; это противоречит эксперименту, приведённому на Рис. 4.1. Эти факты необходимо учитывать при интерпретации закономерностей каталитического воспламенения.

***б) Наблюдение кинетического обратного изотопного эффекта при разветвленно - цепном воспламенении  $2 H_2 + O_2$  и  $2 D_2 + O_2$  над Rh и Pd***

Как было указано выше, существует “обратный изотопный эффект”, обнаруженный в [74], при котором более тяжелые изотопы водорода имеют более высокую критическую температуру, кроме того, более тяжелые изотопы диффундируют быстрее, чем их более легкие аналоги. Ниже описано обнаружение “кинетического обратного изотопного эффекта”, который заключается в том, что каталитические пределы воспламенения смеси  $2D_2 + O_2$  над дейтеридами Rh и Pd ниже, чем, соответственно, ВПКВ и НПКВ смеси  $2H_2 + O_2$ . Кроме того, гидриды Rh и Pd оказались менее реакционноспособными, чем соответствующие дейтериды.

Выше было показано, что Rh является наиболее эффективным катализатором воспламенения  $2H_2 + O_2$ , самый низкий предел каталитического воспламенения достигается при использовании проволоки Rh, минимальные температуры обоих пределов каталитического воспламенения для Ru и Pd на  $\sim 100^0$  выше, чем родия, каталитическая активность Ru и Pd примерно одинакова. Обратим внимание, что явление гистерезиса наблюдается над проволоками Ru, Pt и Pd, а именно предельное значение воспламенения

ВПКВ, измеренное на проволоке, которая не обрабатывалась воспламенениями (процедура повышения температуры из состояния отсутствия воспламенения), выше, чем значение НПКВ, измеренное с помощью процедуры снижения температуры из состояния каталитического воспламенения. Предел воспламенения обратим: после обработки реактора воздухом или  $O_2$  предел воспламенения возвращается к значению, соответствующему процедуре повышения температуры из состояния отсутствия воспламенения. Это означает, что каталитическая поверхность изменяет свое состояние после воспламенения в соответствии с [16, 69, 77]. Между тем, как видно из Рис.5.3, поверхность Rh не демонстрирует этого явления; предельные значения воспламенения, измеренные с помощью обеих процедур, равны в пределах погрешности экспериментальной процедуры.

Ниже представлены экспериментальные исследования горения водорода и дейтерия под низким давлением на проволоках Rh и Pd при общем давлении от 10 до 180 Торр и начальных температурах  $90 \div 500^\circ C$ , в частности, для сравнения зависимостей пределов каталитического воспламенения над поверхностями гидридов/дейтеридов благородных металлов от температуры. В этой части параграфа в координатах P – T [22] определены пределы каталитического воспламенения смесей  $2D_2 + O_2$  в сравнении со смесями  $2H_2 + O_2$  над Pd и Rh/Pd. Зависимости приведены на Рис. 5.5 и 5.6. Как видно из Рис. 5.5 и 5.6, для достижения каталитического воспламенения над необработанной проволокой Rh/Pd необходима определенная процедура. Сначала проволоку выдерживают в реакторе, заполненном 500 Торр  $D_2$ , в течение 2 ч при  $200^\circ C$ . Затем реактор заполняют смесью  $2D_2 + O_2$  при заданных давлении и температуре (точки 1, 2), а затем через 10 минут после ввода газа реактор откачивают. Тогда в точке 3 происходит каталитическое воспламенение. При этом давление и температура каждого последующего воспламенения заметно снижаются. Это означает, что материал проволоки поглотил дейтерий в количестве, достаточном для воспламенения; в данном случае, очевидно, образовался дейтерид родия. Обратим внимание на то, что дейтерид Rh сравнительно стабилен.

Как видно из Рис. 5.5, дейтерид Rh является наиболее активной поверхностью как для воспламенения  $2H_2 + O_2$ , так и  $2D_2 + O_2$ ; для последней смеси можно получить каталитическое воспламенение при  $\sim 100^\circ C$ . Смесь  $2H_2 + O_2$  над дейтеридом Rh воспламеняется при более высоких температурах, таким образом,  $D_2$  более горюч, чем  $H_2$  над дейтеридом Rh (“кинетический обратный изотопный эффект”). Обратим внимание, что явление гистерезиса не наблюдается на проволоке Rh / Pd. Это означает, что каталитическая поверхность заметно не меняет свое состояние и состав после воспламенения.

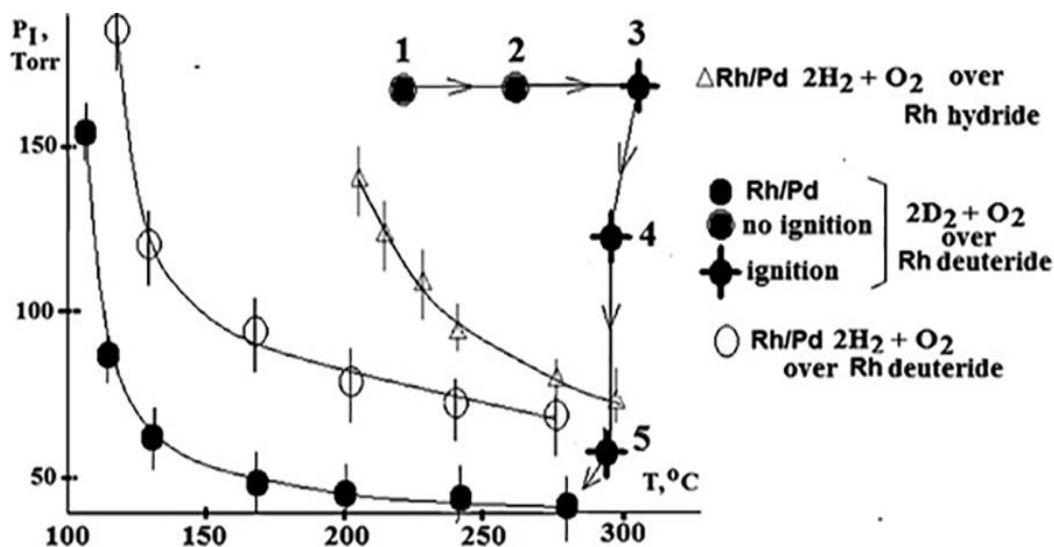


Рис. 5.5

Области каталитического воспламенения смесей  $2\text{H}_2 + \text{O}_2$  и  $2\text{D}_2 + \text{O}_2$  над проволокой Rh/Pd в координатах давление-температура. Справа от каждой кривой происходит воспламенение, слева – воспламенение не происходит. Точки 1-5 означают порядок обработки “свежей” проволоки Rh/Pd для получения воспламенения. Перед точкой 1 проволоку выдерживали в реакторе, заполненном 500 Торр  $\text{D}_2$ , в течение 2 ч при  $200^\circ\text{C}$ .

Дейтерид родия сохраняет свои свойства после обработки воспламенениями  $2\text{H}_2 + \text{O}_2$ . Мы не наблюдали какого-либо заметного обмена D на H с образованием гидроида, поскольку предел воспламенения любой смеси ( $2\text{H}_2 + \text{O}_2$  и  $2\text{D}_2 + \text{O}_2$ ) после воспламенения  $2\text{H}_2 + \text{O}_2$  сохранял свое значение в течение нескольких дней для любой заданной температуры из исследуемого интервала.

Зависимости пределов термического/каталитического воспламенения смесей  $2\text{D}_2 + \text{O}_2$  по сравнению со смесями  $2\text{H}_2 + \text{O}_2$  над Pd проволокой приведены на Рис. 5.6.

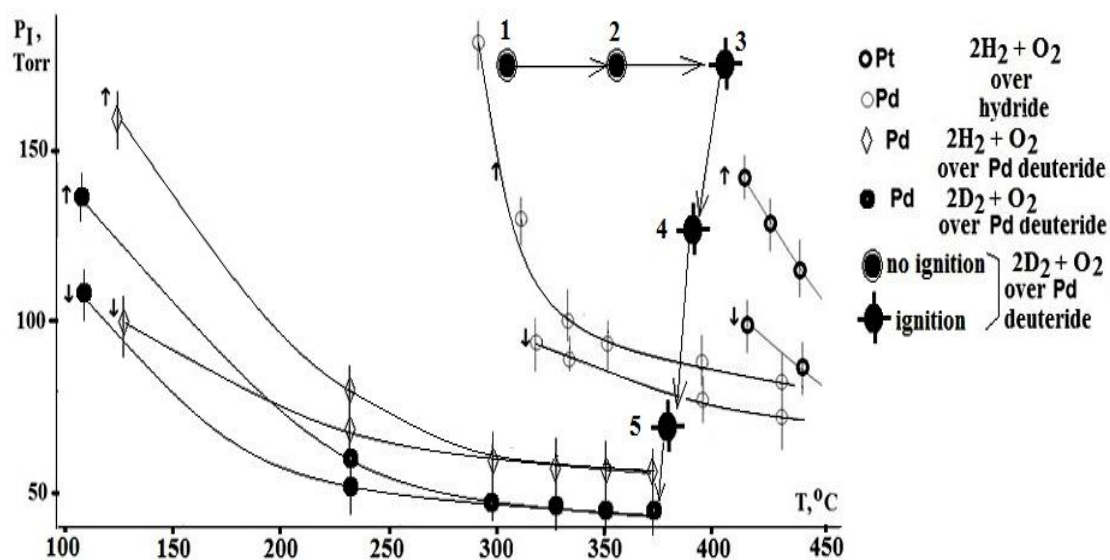


Рис. 5.6

Области каталитического воспламенения смесей  $2\text{H}_2 + \text{O}_2$  и  $2\text{D}_2 + \text{O}_2$  над проволокой Pd в координатах давление-температура. Справа от каждой кривой происходит воспламенение, слева – воспламенение не происходит. Точки 1-5 указывают порядок обработки “свежей” проволоки Pd для получения воспламенения. Перед точкой 1 проволоку выдерживали в реакторе, заполненном 500 Торр  $\text{D}_2$ , в течение 2 ч при  $200^\circ\text{C}$ .

Как видно из Рис. 5.6, для получения каталитического воспламенения над необработанной проволокой Pd необходимо выполнить процедуру, аналогичную процедуре для проволоки Rh/Pd (см. Рис. 5.5). Окончание процедуры означает, что Pd поглотил дейтерий в количестве, достаточном, чтобы вызвать воспламенение газовой смеси; в этом случае образовался дейтерид палладия. Дейтерид Pd также сравнительно стабилен. Он сохраняет свои свойства после обработки десятками воспламенений  $2\text{H}_2 + \text{O}_2$ . Какого-либо обмена атомов D на атомы H с образованием гидрида не наблюдалось; предел воспламенения по давлению любой смеси ( $2\text{H}_2 + \text{O}_2$  и  $2\text{D}_2 + \text{O}_2$ ) после воспламенения  $2\text{H}_2 + \text{O}_2$  сохранял свое значение в течение нескольких дней при любой заданной температуре из исследуемого интервала.

Как видно из Рис. 5.6, дейтерид Pd также является наиболее эффективным катализатором воспламенения  $2\text{H}_2 + \text{O}_2$ , тогда как самая низкая температура воспламенения  $2\text{D}_2 + \text{O}_2$  над дейтеридом Pd составляет  $110^\circ\text{C}$  при общем давлении  $< 200$  Торр. Как и в случае с дейтеридом Rh, смесь  $2\text{H}_2 + \text{O}_2$  над дейтеридом Pd воспламеняется при более высокой температуре. Обратим внимание, что явление гистерезиса уже наблюдается над дейтеридом Pd; предельные значения воспламенения как  $2\text{H}_2 + \text{O}_2$ , так и  $2\text{D}_2 + \text{O}_2$ , измеренные с помощью процедуры повышения температуры из состояния отсутствия воспламенения ВПКВ, выше, чем значения, измеренные с помощью процедуры снижения температуры из состояния каталитического воспламенения НПКВ. Предел воспламенения ВПКВ обратим: после обработки реактора  $\text{O}_2$  предел воспламенения возвращается к наивысшему значению ВПКВ, соответствующему процедуре повышения температуры из состояния отсутствия воспламенения, т.е. каталитическая поверхность изменяет свое состояние после воспламенения. Однако явление гистерезиса выражено слабо: при  $300^\circ\text{C}$  значения ВПКВ и НПКВ практически совпадают.

Наиболее интересным результатом является то, что смесь  $2\text{D}_2 + \text{O}_2$  над дейтеридами Rh и Pd является более горючей, чем смесь  $2\text{H}_2 + \text{O}_2$ . Кроме того, гидриды Rh и Pd оказались менее активными, чем соответствующие дейтериды. Полученные результаты указывают

на существование “кинетического обратного изотопного эффекта”, который влияет на реакционную способность MeH и MeD, где Me = Rh, Pd. Тем не менее, выявленная особенность не обусловлена воспламенением газа, поскольку константа скорости разветвления цепи в процессе  $D_2 + O_2$  ( $D + O_2 \rightarrow OD + O$ ;  $k = 9 \cdot 10^{13} \exp(-7500/T)$  см<sup>3</sup>/молек.с) меньше, чем при воспламенении  $H_2 + O_2$  ( $H + O_2 \rightarrow OH + O$ ;  $k = 2 \cdot 10^{14} \exp(-8450/T)$  см<sup>3</sup>/молек.с) и скорость реакции окисления дейтерия соответственно медленнее, чем окисления водорода [81].

Следует обратить внимание на экспериментальные закономерности, характерные для статических условий, которые следует учитывать в ходе расчетов. Во-первых, как показано выше, следует принимать во внимание гетерогенный обрыв цепей на стенках реактора, следовательно, следует учитывать разветвленно-цепной механизм воспламенения в газовой фазе [22]. Во-вторых, следует учитывать обратимое изменение состояния каталитической поверхности после воспламенения, поскольку это вызывает изменения значений пределов каталитического воспламенения и периодов задержки каталитического воспламенения. Кроме того, наблюдаемое возникновение локальных очагов воспламенения на каталитической проволоке, которые инициируют распространение фронта пламени в объёме, позволяет использовать аналитическое решение задачи о локальном воспламенении, основанное на тепловом взрыве плоского П-образного центра разогрева (горячей точки) в разветвленно - цепной газовой реакции [82].

Следует также отметить, что предел каталитического воспламенения очень чувствителен к природе атомов (H или D), которые встроены в кристаллическую решетку благородного металла, и, соответственно, они должны присутствовать на каталитической поверхности, которая инициирует реакцию. Такая особенность характерна для цепного процесса, поэтому реакция на поверхности была моделирована ниже как цепная. Кроме того, мы специально проверили, что моделирование с использованием единственной простой экзотермической реакции Аррениуса на поверхности не может обеспечить результаты, полученные ниже при численном моделировании. Кроме того, следует учитывать возникновение локальных очагов воспламенения на проволоке и темновую каталитическую реакцию при расходовании смеси  $2H_2 + O_2$ .

Ранее мы обращали внимание на то, что при текущем состоянии эксперимента любое сравнение результатов численных расчетов с экспериментальными данными является надежным только в качественном аспекте, например, при качественном моделировании временных зависимостей экспериментально измеренных скоростей, концентраций и т.д. Изучение детального кинетического механизма вносит дополнительную

неопределенность в моделирование. Большая часть кинетических параметров недостаточно точна, чтобы делать разумные выводы с помощью расчетов. Вопрос о полноте используемого набора реакций всегда остается открытым, т.к. важную реакцию можно упустить из виду или просто её не знать. Более того, поскольку для уравнений Навье-Стокса в сжимаемой реагирующей среде, которые очень часто используются для моделирования горения в приближении малого числа Маха, не существует теорем единственности, соответствие между расчетными величинами и экспериментальными не свидетельствует о соответствии между расчетом и экспериментом. Следовательно, могут существовать другие наборы управляющих параметров, описывающих одни и те же зависимости [16].

Мы попытались качественно проиллюстрировать роль некоторых упомянутых факторов при рассмотрении воспламенения горючего газа каталитической нагретой проволокой или химически активной стенкой реактора при численном моделировании с использованием системы уравнений Навье-Стокса для сжимаемой реагирующей среды в приближении малого числа Маха. Цель состояла в том, чтобы интерпретировать возникновение режимов темновой реакции и воспламенения, а также образование локальных очагов воспламенения на каталитической проволоке в случае воспламенения, а также на однородно химически активной стенке цилиндрического реактора (см. **Приложение**). Каталитическая проволока была смоделирована прямоугольной областью в середине реактора, как показано на Рис. 5.7, для цилиндрического реактора задачу решали в цилиндрических координатах (Рис.5.8). Параметры, начальные и граничные условия приведены в приложении. Результаты расчета кинетики с использованием пакета FlexPDE 6.08, 1996-2008 PDE Solutions Inc. [83] (см. **Приложение**) показаны на Рис. 5.7.

Как видно из рисунка, нам удалось качественно учесть основные наблюдаемые особенности каталитического воспламенения: в темновой реакции скорость расхода исходного реагента медленнее, чем во время воспламенения; также иллюстрируется возникновение локальных очагов воспламенения на каталитической проволоке в случае воспламенения. Динамика роста центра воспламенения полностью согласуется с экспериментом, см. экспериментальный кадр из [16] и вычисленное распределение температур при 0,0392 с. Таким образом, качественная модель позволяет получить как режим возникновения первичных локальных центров горения на проволоке с последующим локальным воспламенением, так и режим темновой каталитической реакции расходования исходного реагента С.

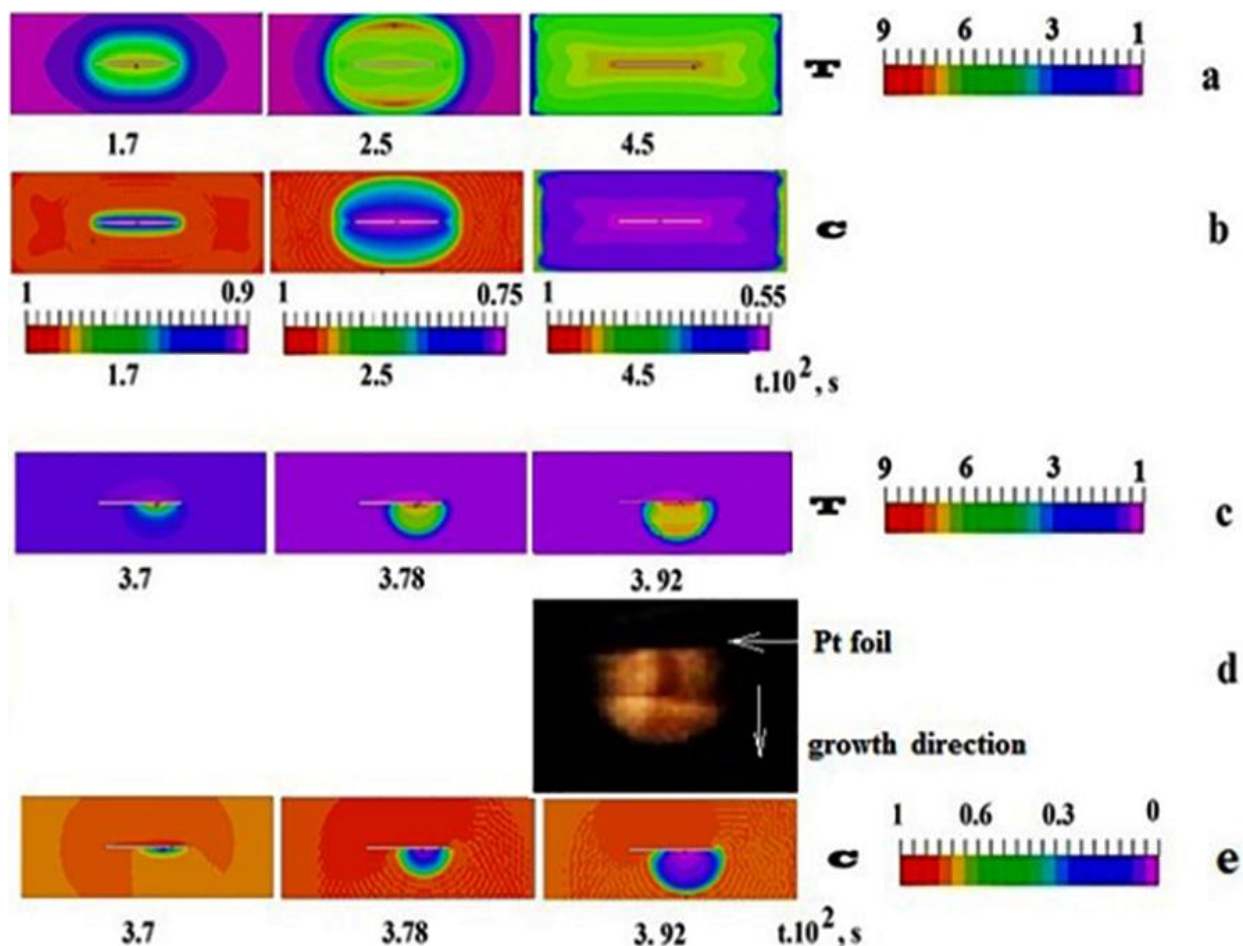


Рис. 5.7

Численное моделирование воспламенения на каталитической проволоке. а) изменение безразмерной температуры для темновой реакции, б) изменение безразмерной концентрации исходного реагента  $C$  для темновой реакции  $T_0 = 1$ ; в) изменение безразмерной температуры  $T$  для воспламенения, д) фотография растущего центра воспламенения на Pt-фольге ([16], Рис.11.3); другие параметры приведены в тексте, е) изменение безразмерной концентрации  $C$  для темновой реакции  $T_0 = 2$ . Шкалы безразмерной температуры и концентрации показаны справа; для темновой реакции шкалы безразмерной концентрации показаны ниже рисунка в).

Как видно из рисунка 5.8, расчёт позволяет качественно учесть основные наблюдаемые (Рис. 5.8 а, см. также Рис.2 **Введения**) особенности термического воспламенения в нагретом реакторе. На Рис. 5.8 б) иллюстрируется возникновение локальных очагов воспламенения на стенке реактора, при этом изменение скорости каталитической реакции развития цепей приводит к изменению места локализации первичного очага воспламенения.

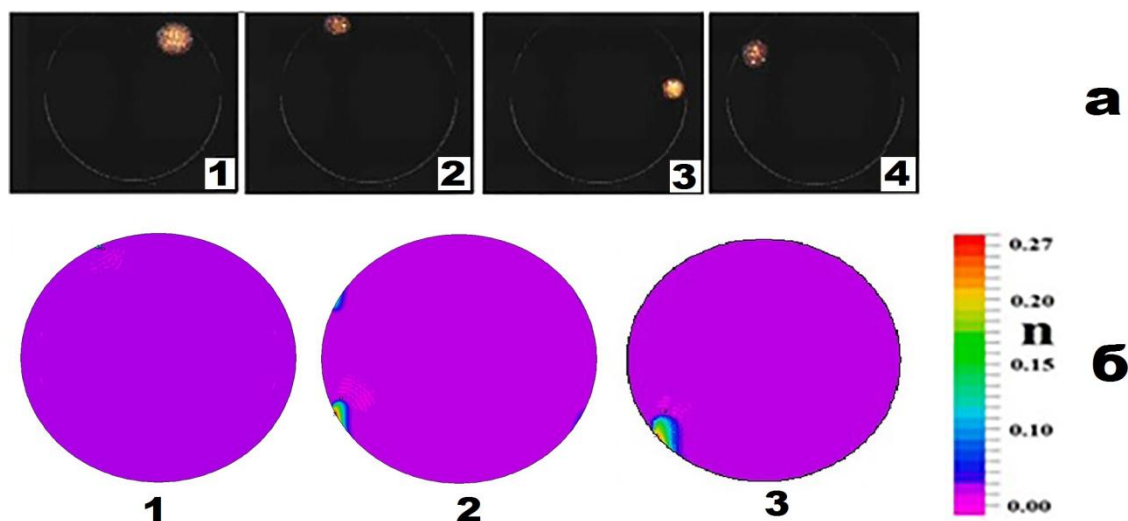


Рис.5.8. а) Видеоизображения начальных очагов самовоспламенения в стехиометрических  $n$ - смесях  $n$ -пентан-воздух в четырех последовательных экспериментах при температуре стенок 1 650; 2 643; 3 645; 4 649 °К. 600 кадров/с,  $P_0 = 1$  атм. Цифры на каждом изображении соответствуют номеру эксперимента.

б) Численное моделирование воспламенения в цилиндрическом реакторе. Изменение безразмерной концентрации активного промежуточного продукта  $n$  при  $T_0 = 2$ . Масштаб безразмерной концентрации активного промежуточного продукта  $n$  показан справа.  $\beta = 0.15, 0.12, 0.09$  (Рис. 5.8б, 1, 2, 3),  $\beta_1 = 0.22, 0.18, 0.14$  (Рис. 5.8б, 1, 2, 3), см. **Приложение.**

Кратко обобщим полученные результаты. Исследовано горение водорода и дейтерия на проволоках Rh, Ru, Pd и Pt при общем давлении до 200 Торр и начальных температурах до 500°C как для установления зависимости пределов каталитического воспламенения на поверхностях благородных металлов от температуры, так и для выявления определяющих факторов проблемы воспламенения газа с помощью каталитической поверхности. Выявлено, что при обработке поверхностей Rh, Ru и Pd воспламенениями  $2H_2 + O_2$ , на них возникают дефекты в виде отверстий, которые расположены на фигурах травления; травящие вещества являются активными промежуточными продуктами окисления  $H_2$ .

*Было обнаружено, что перед воспламенением каталитическая проволока нагревается неравномерно; возникают первичные локальные очаги воспламенения; такие очаги позволяет получить анализ распределённой задачи с использованием уравнений Навье-Стокса для сжимаемой реагирующей среды в акустическом приближении, т.е. с учётом газодинамических факторов. Сказанное относится также к анализу действия химически активной стенки реактора.*

Было показано, что Rh является наиболее эффективным катализатором воспламенения  $2\text{H}_2 + \text{O}_2$ , самая низкая температура воспламенения для Pd-проволоки с покрытием Rh (Rh/Pd) составила  $210^\circ\text{C}$ , для Ru/Pd и Pd –  $300^\circ\text{C}$ , для Pt-проволоки –  $410^\circ\text{C}$  при общем давлении до 200 Торр. На проволоках Ru/Pd, Pt и Pd наблюдается явление гистерезиса; а именно, предельное значение воспламенения ВПКВ, измеренное над проволокой, которая не обработана воспламенениями (процедура повышения температуры из состояния отсутствия воспламенения), выше, чем значение, измеренное с помощью процедуры снижения температуры из состояния каталитического воспламенения (НПКВ). Было показано, что Rh является наиболее эффективным катализатором воспламенения  $2\text{D}_2 + \text{O}_2$ , в этом случае самая низкая температура воспламенения над проволокой Pd с покрытием Rh (Rh/Pd) составляет  $100^\circ\text{C}$ . Согласно сказанному выше, точнее следует говорить о воспламенении над гидридами/дейтеридами благородных металлов; таким образом, самый низкий предел воспламенения  $2\text{D}_2 + \text{O}_2$  над дейтеридом родия составляет  $100^\circ\text{C}$ ; таким образом,  $\text{D}_2$  более горюч, чем  $\text{H}_2$ , над поверхностями Rh и Pd. Полученные результаты указывают на существование “кинетического обратного изотопного эффекта”, который определяет реакционную способность MeH и MeD, где Me =Rh, Pd.

## Приложение

Мы приближённо проиллюстрировали наблюдаемые закономерности с помощью численного моделирования на основе уравнений Навье–Стокса для сжимаемой реагирующей среды в приближении малого числа Маха [84], предложенных в [84-88]. Аппроксимация малого числа Маха получается из уравнений Навье–Стокса для сжимаемой среды путем разложения каждой переменной в ряд по степеням  $\gamma M^2$ , где  $\gamma$  - показатель адиабаты, а  $M$  - число Маха. Для каждой переменной сохраняется член низшего порядка, за исключением давления  $P$ , которое делится на две составляющие: термодинамическое давление  $P_0(t)$ , однородное в пространстве, и гидродинамическое давление  $p_2(x, y, t)$ :  $P(x, y, t) = P_0(t) + \gamma M^2 p_2(x, y, t) + O(M^3)$ , где  $P_0$  вычисляется, как в [88]. Плотность  $\rho$ , температура  $T$ , давление  $P$  и концентрация  $C$  рассчитывают в соответствии с их начальными значениями:  $\rho_0, T_0, P_0 = \rho_0 T_0, C_0$ . Эта система представлена ниже и описывает распространение пламени в двумерной области. Уравнения показали качественное согласие с экспериментами [16, 86]. Безразмерные уравнения Навье–Стокса для сжимаемой реагирующей среды в приближении малого числа Маха принимают следующий вид. Индексы  $t, x, y$  означают дифференцирование по  $t, x, y$ .

$$\rho T = P \quad (a)$$

$$\rho_t + (\rho v)_y + (\rho u)_x = 0 \quad (b)$$

$$\rho(u_t + uv_y + uv_x) + \frac{P_y}{\gamma M^2} = \frac{1}{Fr} + Sc(\nabla^2 v + \frac{1}{3}K_y) \quad (c)$$

$$\rho(v_t + vu_y + vu_x) + \frac{P_x}{\gamma M^2} = \frac{1}{Fr} + Sc(\nabla^2 u + \frac{1}{3}K_x) \quad (d)$$

$$\rho(T_t + vT_y + uT_x) = \frac{\gamma-1}{\gamma} P_t - \frac{(\gamma-1)[P_t + uP_x + vP_y]}{\gamma M^2} = \nabla^2 T + \beta_1 W \quad (e) \quad (1)$$

$$\rho(C_t + vC_y + uC_x) = \nabla^2 C - \beta W \quad (f)$$

$$W = (1 - C)\exp(\zeta - \zeta/T) \quad (g)$$

$$P_{tt} - \frac{\nabla^2 P}{M^2} = q(C_p - 1)\beta_1 W_t \quad (h)$$

где  $\nabla^2 = (\dots)_{yy} + (\dots)_{xx}$  - двумерный оператор Лапласа,  $K^v = v_y + u_x$  - вязкая диссипация,  $P_{tt} = d^2P/dt^2$ ,  $d(\dots)/dt$  - материальная производная,  $u$  и  $v$  - компоненты скорости в направлениях  $x$ ,  $y$  соответственно,  $\rho$  - плотность,  $T$  - температура.

Химическая реакция представлена в системе (2) одной реакцией Аррениуса первого порядка.  $C$  - концентрация реагента,  $1-C$  - степень превращения,  $\zeta$  - безразмерный коэффициент, пропорциональный  $E/R$ . Безразмерные параметры - критерий Шмидта  $Sc = \nu/D$ ,  $D$  - коэффициент диффузии ( $0.3 \text{ см}^2/\text{с}$  при 1 атм [89]), кинематическая вязкость газа  $\nu$  ( $10^{-5} \text{ см}^2/\text{с}$  [89]),  $\gamma$  - соотношение теплоемкостей при постоянном давлении и постоянном объеме;  $\beta_1$  характеризует удельное тепловыделение,  $\beta$  - кинетический коэффициент, пропорциональный второму числу Дамкёлера. Начальные значения следующие:  $\rho_0 = 0.001 \text{ г/см}^3$  [89],  $T_0 = 1$ ,  $P_0 = \rho_0 T_0$ ,  $\zeta=10.5$ ,  $\gamma=1.4$ ,  $\beta = 0$ .  $\beta_1 = 0.32$ ,  $\beta_1 = 0.3$ ,  $C_p = 0.3 \text{ кал/г.град}$  [89] и  $C_0 = 0$ , соответственно. Эти значения использовались для расчетов, приведённых на Рис.5.7. Число Льюиса равно  $Le = 1$ , что предполагает равенство  $Sc = Pr$ , где  $Pr = \rho_0 C_p \nu / \lambda$ ,  $\lambda$  - теплопроводность и  $C_p$  - теплоемкость при постоянном давлении. Шкалы длины и скорости определяются как  $l_d^2 = Dt_d$ , и  $U_d = l_d / t_d$ , соответственно. Тогда число Рейнольдса равно  $l_d U_d / \nu = l / Sc$ . Число Фруда  $Fr = U_d^2 / g l_d$ , где  $g$  - ускорение свободного падения, принятое равным нулю. Число Маха равно  $M = U_d / c_0$ ; оно принято равным 0.025, где  $c_0$  - скорость звука. Очевидно, что если  $M = 0$ , то колебания давления отсутствуют. При  $M \rightarrow 0$  исходное значение среднего давления  $P_0$  становится намного выше, чем среднее значение  $\rho_0 U_d^2$  для колебаний давления при среднем давлении  $P_0$ . Поле скоростей определяется этими флуктуациями. Если используется стандартное представление давления, то обычная замена переменных  $P = P_0 p$  приводит к появлению коэффициента  $1/M^2$  в члене  $grad p$  в уравнении импульса

[88]. Принято, что значения давления удовлетворяют волновому уравнению (последнее уравнение (h) из системы (2)), которое может быть получено из уравнений непрерывности и импульса с учетом внутренних источников энергии и пренебрежением членами порядка  $1/M^4$  [90]. Уравнение (h) системы (1), описывающее волны в движущейся неоднородной среде с источником тепла, следует из уравнений непрерывности и импульса ( $q = \frac{l_d^2}{U_d^4 \rho_0} \approx 1$  - параметр, возникающий при приведении к безразмерному виду). Для того, чтобы количество уравнений соответствовало числу неизвестных, уравнение (b) исключается из системы (1) при дальнейшем анализе.

Из-за протекания поверхностной химической реакции на каталитической проволоке возникает естественное конвективное течение, которое учитывается уравнениями Навье-Стокса. Таким образом, вместо простой реакции Аррениуса был проанализирован следующий набор реакций. Скорость реакции в объеме была представлена элементарным цепным механизмом:  $C \rightarrow 2n$  ( $w_0$ ) и  $n + C \rightarrow 3n$  + продукты;  $w_0$  можно пренебречь [91]. В этом случае уравнения f, g были заменены следующими: (начальное условие для концентрации становится  $C_0 = 1$ ).

$$\rho(C_t + vC_y + uC_x) = \nabla^2 C - \beta_0 n W$$

$$\rho(n_t + vn_y + un_x) = \nabla^2 C + 2\beta_0 n W$$

$$W = C \exp(\zeta - \zeta/T) \quad \text{объемная реакция}$$

$$W_1 = C \exp(\zeta_1 - \zeta_1/T) \quad \text{поверхностная реакция}$$

Каталитическая проволока была представлена прямоугольной областью в середине реактора, как показано на Рис. 5.7. Химическая экзотермическая реакция развития реакционных цепей происходила на границах “проволоки”, граничные условия на “проволоке” приняли вид  $T_t = \delta \beta_1 W_1$  (выделение тепла),  $n_t = \delta \beta W_1$  поверхностное продолжение цепей, не обязательно разветвление),  $C_t = 0.2C$  (адсорбция исходного реагента);  $\delta$  - масштабный коэффициент, который определял только продолжительность расчетов. на стенках реактора было установлено значение  $n = 0$  (гетерогенный обрыв цепи),  $C_t = 0$ ,  $T_t = T_0$ . Параметры принимались  $\zeta = 7.5$  (порядка энергий активации реакций объемного разветвления  $H_2$  и  $D_2$ ),  $\zeta_1 = 1.5$  (оценка значения получена в ссылке [16, 76]),  $\beta = 0.15$ ,  $\beta_1 = 0.22$ , коэффициент диффузии  $D_n = 0.9$ . Начальная температура газа была задана с условиями:  $T_0 = 1$  для темновой реакции,  $T_0 = 2$  для воспламенения.

В случае цилиндрического нагретого реактора экзотермическая реакция развития реакционных цепей происходила на стенках реактора, граничные условия на стенке приняли вид  $T_t = \delta \beta_1 W_1$  (выделение тепла),  $n_t = \delta \beta W_1$  поверхностное продолжение

цепей),  $C_t = 0.2C$  (адсорбция исходного реагента);  $\delta$  - масштабный коэффициент,  $C_t = 0$ ,  $T_t = T_0$ . Параметры принимались  $\zeta = 7.5$  (порядка энергий активации реакций объемного разветвления  $H_2$  и  $D_2$ ),  $\zeta_1 = 1.5$ ,  $\beta = 0.15, 0.12, 0.09$  (Рис. 5.8б, 1, 2, 3),  $\beta_1 = 0.22, 0.18, 0.14$  (Рис. 5.8б, 1, 2, 3), коэффициент диффузии  $D_n = 0.9$ . Начальная температура газа  $T_0 = 2$ . Задачу решали в цилиндрических координатах. Отметим, что использованный программный пакет FlexPDE 6.08 предусматривает автоматическое выполнение преобразование системы уравнений в частных производных второго порядка и граничных условий в осесимметричную задачу в цилиндрических координатах [83], поэтому набор управляющих уравнений приведён в декартовых координатах.

Решение задачи осуществляли методом конечно-элементного анализа с использованием программного пакета (FlexPDE 6.08, 1996-2008 PDE Solutions Inc. [83]).

## Выводы к Главе I

Обнаружен режим ячеистого горения смеси 40 %  $H_2$ -воздух в присутствии Pt проволоки в интервале 270 - 350 °С. Показано, что этот режим обусловлен каталитическим действием Pt-содержащих частиц, образующихся при разложении летучего оксида платины в газовой фазе.

Показано, что температура инициированного воспламенения при 40 Торр над нагретой фольгой Pd на ~100 °С ниже, чем над фольгой Pt. Наличие водяного пара предотвращает воспламенение. Даже минимального значения температуры фольги (623 °С) достаточно для воспламенения смеси  $2H_2 + O_2$ ; т.е. влияние каталитической реакции  $H_2 + O_2$  с десорбцией активных промежуточных продуктов с поверхности благородных металлов незначительно в случае инициированного воспламенения. Для термического воспламенения при 180 Торр и 288 °С над Pd фольгой каталитическая активность поверхности выше, чем у Pt фольги. Активность Pd фольги проявляется как в возникновении локальных очагов воспламенения на фольге, от которых распространяется волна горения, так и в темновой каталитической реакции расщепления горючей смеси без воспламенения.

Было показано, что в реакции горения водорода металлическая Pt действует как источник тепла, подобный, например, вольфрамовой проволоке, нагреваемой внешним источником. Однако в рассматриваемом случае Pt нагревается с помощью внутреннего источника, а именно поверхностной каталитической реакции. Необходимо также учитывать, что состав поверхностного слоя изменяется во время воспламенения от оксида Pt ( $PtO_2$ ) к другому составу, проявляющему свойства, отличные от  $PtO_2$ .

Было исследовано горение водорода и дейтерия на проволоках Rh, Ru, Pd и Pt при общем давлении до 200 Торр и начальных температурах до 500 °С как для установления зависимости пределов каталитического воспламенения на поверхностях благородных металлов от температуры, так и для выявления определяющих факторов задачи воспламенения газа на каталитической поверхности. Установлено, что поверхности Rh, Ru и Pd, обработанные воспламенениями  $2\text{H}_2 + \text{O}_2$ , имеют дефекты в виде отверстий, которые расположены на рисунках травления; травящие вещества являются активными промежуточными продуктами окисления  $\text{H}_2$ . Обнаружено, что перед воспламенением каталитическая проволока нагревается неоднородно; возникают начальные очаги воспламенения.

*Было обнаружено, что перед воспламенением каталитическая проволока нагревается неравномерно; возникают первичные локальные очаги воспламенения; такие очаги позволяет получить анализ распределённой задачи с использованием уравнений Навье-Стокса для сжимаемой реагирующей среды в акустическом приближении, т.е. с учётом газодинамических факторов. Сказанное относится также к анализу действия химически активной стенки реактора.*

Показано, что Rh является наиболее эффективным катализатором воспламенения  $2\text{H}_2 + \text{O}_2$ , самая низкая температура воспламенения для Pd-проволоки с покрытием Rh (Rh/Pd) составила 210 °С, для Ru/Pd и Pd – 300 °С, для Pt-проволоки – 410 °С при общем давлении менее 200 Торр. Обнаружено, что на проволоках Ru/Pd, Pt и Pd наблюдается явление гистерезиса; а именно, предельное значение воспламенения, измеренное на проволоке, которую не обрабатывали воспламенениями (процедура повышения температуры из состояния отсутствия воспламенения, верхний предел каталитического воспламенения ВПКВ), выше, чем значение, измеренное с помощью процедуры снижения температуры из состояния каталитического воспламенения (нижний предел каталитического воспламенения НПКВ). Было показано, что Rh является наиболее эффективным катализатором воспламенения  $2\text{D}_2 + \text{O}_2$ , в этом случае самая низкая температура воспламенения над Pd проволоке с Rh покрытием (Rh/Pd) составляет 100 °С. Указано, что более корректно говорить о воспламенении над гидридами/дейтеридами благородных металлов; таким образом, самый низкий предел воспламенения  $2\text{D}_2 + \text{O}_2$  над дейтеридом родия составлял 100 °С, т.е.  $\text{D}_2$  является более легковоспламеняющимся, чем  $\text{H}_2$ , по сравнению с Rh и Pd. Полученные результаты указывают на существование “кинетического обратного изотопного эффекта”, который определяет реакционную способность MeH и MeD, где Me =Rh, Pd.

Показано, что инициирование процесса термического воспламенения всегда определяется наличием реакционноспособных центров на поверхности, свойства которых определяются как поверхностными дефектами, имеющими избыток свободной энергии, так и их каталитическими свойствами; процесс воспламенения включает стадии разогрева, локального воспламенения и распространения пламени. Химическая активность различных участков поверхности меняется от одного воспламенения к другому. Основная особенность процесса воспламенения заключается в том, что воспламенение происходит на отдельных участках поверхности при однородной температуре поверхности реактора. Следовательно, горение возникает на поверхности реактора даже в условиях почти однородного прогрева горючей газовой смеси. Установлено, что качественная модель, основанная на уравнениях Навье-Стокса для сжимаемой реагирующей среды, позволяет получить как режим возникновения первичных очагов воспламенения на проволоке с последующим локальным воспламенением, так и режим темновой каталитической реакции расхода исходного реагента.

## Литература к Главе 1

- [1] C. Appel, J. Mantsaras, R. Schaeren, R. Bombach, and A. Inauen, Catalytic combustion of hydrogen – air mixtures over platinum: validation of hetero-homogeneous reaction schemes, 2004, *Clean Air*, 5, P.21.
- [2] J. C. Chaston, Reaction of Oxygen with the Platinum Metals. The oxidation of platinum, *Platinum Metals Rev.*, 1964, 8, (2), P.50.
- [3] Nikolai M. Rubtsov, Boris S. Seplyarskii, Kirill Ya. Troshin, Victor I. Chernysh and Georgii I. Tsvetkov, Investigation into spontaneous ignition of hydrogen–air mixtures in a heated reactor at atmospheric pressure by high-speed cinematography, *Mendeleev Commun.*, 2012, 22, P.222.
- [4] Perry, D. L. (1995). *Handbook of Inorganic Compounds*. CRC Press. pp. 296–298. ISBN 0-8493-8671-3.
- [5] Lagowski, J. J., ed. (2004). *Chemistry Foundations and Applications*. Thomson Gale. pp. 267–268. ISBN 0-02-865724-1.
- [6] Ya. B. Zel'dovich, G. I. Barenblatt, V. B. Librovich and G. M. Machviladze, *Matematicheskaya teoriya goreniya i vzryva (Mathematical Theory of Combustion and Explosion)*, Nauka, Moscow, 1980 (in Russian).
- [7] A.A. Borisov, N.M. Rubtsov, G.I. Skachkov, K.Ya. Troshin, Gas Phase Spontaneous Ignition of Hydrocarbons, 2012, *Khimicheskaya Fizika*, 2012, 31, N8, P.30. [Engl.transl. *Russian Journal of Physical Chemistry B*, 2012, 6, 517].

- [8] A. A. Borisov, V. G. Knorre, E. L. Kudrjashova and K.Ya. Troshin, *Khim.Fiz.*, 1998, 17, P.80 [Chem. Phys. Rep. (Engl. Transl.), 1998, 17, P.105].
- [9] Nikolai M. Rubtsov, Boris S. Seplyarskii, Kirill Ya. Troshin, Georgii I. Tsvetkov and Victor I. Chernysh, High-speed colour cinematography of the spontaneous ignition of propane–air and n-pentane–air mixtures, *Mendeleev Commun.*, 2011, 21, P.31.
- [10] Ahmed E.E.Khalil and Ashwani K.Gupta, Dual Injection distributed Combustion for Gas Turbine application, *J.Energy Resources Technol*, 2013, 136, P.011601.
- [11] Ahmed E.E.Khalil, Ashwani K.Gupta, Kenneth M. Bryden and Sang C.Lee, Mixture preparation effects on distributed Combustion for Gas Turbine application, *J.Energy Resources Technol*, 2012, 134, P.032201.
- [13] Калинин А.П., Орлов А.Г., Родионов А.И., Трошин К.Я., Демонстрация возможности изучения процессов горения и взрыва с помощью дистанционного гиперспектрального зондирования, *Физико-химическая кинетика в газовой динамике*, [www.chemphys.edu.ru/pdf/2009-06-18-001.pdf](http://www.chemphys.edu.ru/pdf/2009-06-18-001.pdf)
- [14] Виноградов А.Н., Егоров В.В., Калинин А.П., Мельникова Е.М., Родионов А.И., Родионов И.Д. Линейка гиперспектральных сенсоров оптического диапазона Препринт ИКИ РАН Пр-2176, 2015. 16 с.
- [15] Н.М. Рубцов, А.Н. Виноградов, А.П. Калинин, А.И. Родионов, К.Я. Трошин, Г.И. Цветков, Установление закономерностей распространения неустойчивого фронта пламени методами оптической 3D спектроскопии и цветной скоростной киносъёмки, ИПМ им. А.Ю.Ишлинского РАН, Препринт № 1097, 2015.
- [16] N.M.Rubtsov, B.S.Seplyarsky, G.I.Tsvetkov, V.I.Chernysh, Influence of inert additives on the time of formation of steady spherical fronts of laminar flames of mixtures of natural gas and isobutylene with oxygen under spark initiation, *Mendeleev Communications*, 2009, V.19, P.15.
- [17] Nikolai M. Rubtsov, Boris S. Seplyarskii, Kirill Ya. Troshin, Victor I. Chernysh and Georgii I. Tsvetkov, Initiation and propagation of laminar spherical flames at atmospheric pressure, *Mendeleev Commun.*, 2011, 21, P.218.
- [18] Pierse, R., Gaydon, A., *The identification of molecular spectra*, 1941, N.-Y., London, Acad. Press, 240 P.
- [19] T. Icitaga, Emission spectrum of the oxy-hydrogen flame and its reaction mechanism. (1) Formation of the Activated Water Molecule in Higher Vibrational States. *The Review of Physical Chemistry of Japan* Vol. 13f, No. 2 (1939), P. 96.
- [20] P. Stamatoglou, Spectral Analysis of Flame Emission for Optimization Of Combustion Devices on Marine Vessels, Master of Science Thesis, Department of Physics, Lund University, Kockumation Group, Malmö(Sweden), May 2014

- [21] NIST Atomic Spectra Database [http://physics.nist.gov/PhysRefData/ASD/lines\\_form.html](http://physics.nist.gov/PhysRefData/ASD/lines_form.html)
- [22] B. Lewis, G. Von Elbe, *Combustion, Explosions and Flame in Gases*, New York, London.: Acad.Press, 1987, 566 P.
- [23] В.М.Мальцев, М.И.Мальцев, Л.Я.Кашпоров, *Осoвные характеристики горения*, М., Химия, 1977, 320 с.
- [24] H.Hamoushe, Trace element analysis in aluminium alloys, Alcan International Limited, Quebec, Canada, <http://www.riotintoalcan.com/ENG/media/76.asp>
- [25] W. Meyerriecks and K. L. Kosanke, Color Values and Spectra of the Principal Emitters in Colored Flames, *Journal of Pyrotechnics*, 2003, No. 18, P. 720.
- [26] S. G. Saytzev and R. I. Soloukhin, Proceedings of the 8th symposium (International) on combustion, in California Institute of Technology Pasadena, California, (The Combust. Inst., Pittsburgh, PA), 1962, P. 2771.
- [27] R.K.Eckhoff, *Dust Explosions in the Process Industries*, 2nd edn., Butterworth-Heinemann, Oxford, 1997.
- [28] J. C. Livengood and W. A. Leary, Autoignition by rapid compression, *Industrial and Engin. Chem.*, 1951, 43, P.2797.
- [29] T. C. Germann, W. H. Miller, Quantum mechanical pressure dependent reaction and recombination rates for  $\text{OH} + \text{O} \rightarrow \text{O}_2 + \text{H}$ , *J. Phys. Chem. A*: 1997, V.101, P.6358.
- [30] Франк-Каменецкий Д.А., *Диффузия и теплопередача в химической кинетике*. Изд-во “Наука”, 1967, 489 с.
- [31] S. Chu and A. Majumdar, Opportunities and challenges for sustainable energy feature, *Nature*, 2012, V.488, P.294.
- [32] P. E. Dodds, I. Staffell, A. D. Hawkes, F. Li, P. Gr̄unewald, W. McDowall and P. Ekins, Hydrogen and fuel cell technologies for heating. A review. *Int. J. Hydrogen Energy*, 2015, V.40, P.2065.
- [33] D. Sil, J. Hines, U. Udeoyo and E. Borguet, Palladium nanoparticle-based surfaceacoustic wave hydrogen sensor. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2015, V.7, P.5709.
- [34] A. Fernández, G. M. Arzac, U. F. Vogt, F. Hosoglu, A. Borgschulte, M. C. Jiménez de Haro, O. Montes and A. Züttel, Investigation of a Pt containing washcoat on SiC foam for hydrogen combustion applications. *Appl. Catal., B*, 2016, V.180, P.336.
- [35] X. Wang, Y. Shi, N. Cai, X. Lu and W. Yao, Low Pressure Catalytic Combustion of Hydrogen on Palladium, *J. Power Energy Eng.*, 2015, V.3, P.49.
- [36] S. Marco and M. John, Hetero-/homogeneous combustion of hydrogen/air mixtures over platinum: fuel-lean versus fuel-rich combustion modes. *Int. J. Hydrogen Energy*, 2013, V.38, P.10654.

- [37] J. F. Kramer, S.-A. S. Reihani and G. S. Jackson, Low-temperature combustion of hydrogen on supported Pd catalysts, *Proc. Combust. Inst.*, 2002, V.29, P.989.
- [38] J. M. Zhang and Y. P. Lu, Research on Equilibrium Point Estimation of Stratospheric Balloon Trajectory Control System. *Aerospace Control*, 2007, V.25, P.4.
- [39] R. E. Hayes, S. T. Kolaczkowski, P. K. C. Li and S. Awdry, The palladium catalysed oxidation of methane: reaction kinetics and the effect of diffusion barriers, *Chem. Eng. Sci.*, 2001, V.56, P.4815.
- [40] N. M. Rubtsov, V. I. Chernysh, G. I. Tsvetkov, K. Ya. Troshin and I. O. Shamshin, Ignition of hydrogen–air mixtures over Pt at atmospheric pressure, *Mendeleev Commun.*, 2017, V.27, P.307.
- [41] N. M. Rubtsov, A. N. Vinogradov, A. P. Kalinin, A. I. Rodionov, K. Ya. Troshin, G. I. Tsvetkov and V. I. Chernysh, Cellular combustion and delay periods of ignition of a nearly stoichiometric H<sub>2</sub> – air mixture over a platinum surface, *Mendeleev Commun.*, 2016, V.26, P.160.
- [42] R. M. Marshall and C. P. Quinn, Computation of wall termination effects in gas-phase radical reactions, *Trans. Faraday Soc.*, 1965, V.61, P.2671.
- [43] Yohannes Ghermay, John Mantzaras, Rolf Bombach, Konstantinos Boulouchos, Homogeneous combustion of fuel-lean H<sub>2</sub>/O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> mixtures over platinum at elevated pressures and preheats, *Combustion and Flame*, 2011, V.158, P.1491.
- [44] M. Maestri, A. Beretta, T. Faravelli, G. Groppi, E. Tronconi, D.G. Vlachos, Two-dimensional detailed modeling of fuel-rich H<sub>2</sub> combustion over Rh/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst, *Chem. Eng. Sci.*, 2008, V. 63, 2657.
- [45] P.A. Bui, D.G. Vlachos, P.R. Westmoreland, Homogeneous ignition of hydrogen/air mixtures over platinum, *Proc. Combust. Inst.*, 1996, V.26, P.1763.
- [46] V. Seshadri, N.S. Kaisare, Simulation of hydrogen and hydrogen-assisted propane ignition in Pt catalyzed microchannel, *Combust. Flame*, 2010, V. 157, P. 2051.
- [47] A. Scarpa, P.S. Barbato, G. Landi, R. Pirone, G. Russo, Combustion of methane-hydrogen mixtures on catalytic tablets, 2009, *Chem. Eng. J.*, V.154, P. 315.
- [48] Schweich, D. and Leclerc, J. P. in *Catalysis and Automotire Pollution Control*, Vol. 2 (A. Crucq, Ed.) Elsevier, Brussels, 1990, P. 437.
- [49] Schmidt, T. in *Catalysis and Automotive Pollution Control*, Vol. 2 A. Crucq, Ed. Elsevier, Brussels, 1990, P. 55.
- [50] Trimm, D. L. Catalytic combustion (review) *Appl. Catal.*, 1983, V. 7, N 3, P.249.
- [51] Schwartz, A., Holbrook, L.L., and Wise, H., *Catalytic Oxidation Studies with Platinum and Palladium*, 1971, *J. Catal.*, V.21, P. 199.

- [52] Slin'ko, M. M. and Jaeger, N. I. *Oscillating Heterogeneous Catalytic Systems*, V. 86, Elsevier, Amsterdam, 1994.
- [53] Weller, S. W. and Rader, C. G. *Ignition on Catalytic Wires: Kinetic Parameter Determination by the Heated-Wire Technique*, 1975, *AIChE J.*, V.21, P.176.
- [54] M. Rinnemo, O. Deutschmann, F. Behrendt, B. Kasemo, *Experimental and numerical investigation of the catalytic ignition of mixtures of hydrogen and oxygen on platinum*, *Combustion and Flame*, 1997, V. 111, P. 312.
- [55] Н.М. Рубцов , А.Н. Виноградов , А.П. Калинин , А.И. Родионов , И.Д. Родионов , К.Я. Трошин , Г.И. Цветков , В.И. Черныш, *Использование высокоскоростной оптической многомерной методики для установления особенностей воспламенения и горения смеси 40% H<sub>2</sub> – воздух в присутствии металлической платины*, *Физико-химическая кинетика в газовой динамике* 2016 Т.17(1) <http://chemphys.edu.ru/issues/2016-17-1/articles/615/>
- [56] M.Fisher, *Safety Aspects of Hydrogen Combustion in Hydrogen Energy-Systems*. *Int. J. Hydrogen Energy*, 1986, V.11, P.593.
- [57] T. Ozgur, E. Tosun, C. Ozgur, G. Tuccari, K. Aydin, *Numerical Studies of Engine Performance, Emission and Combustion Characteristics of a Diesel Engine Fuelled with Hydrogen Blends*, *Advanced Materials Research*, 2014, V. 1016, P. 582.
- [58] K.Persson, L.D.Pfefferle, W.Schwartz, A.Ersson and S.G.Jaras. *Stability of palladium-based catalysts during catalytic combustion of methane: the influence of water*, *Applied Catalysis B: Environmental*, 2007, V.74, P.242.
- [59] A. W. Petrov, D. Ferri, M. Tarik, O. Kröcher and J. A. van Bokhoven, *Deactivation aspects of methane oxidation catalysts based on palladium and ZSM-5*, *Topics in Catalysis*, 2017, V.60, P.123.
- [60] N.M. Rubtsov, B.S.Seplyarskii, M.I.Alymov. *Initiation and Flame Propagation in Combustion of Gases and Pyrophoric Metal Nanostructures*, Springer International Publishing. 2021.
- [61] R. Chaubey, S. Sahu, O.O. James and S. Maity, Chaubey, R., Sahu, S., James, O.O. and S. Maity, *A Review on Development of Industrial Processes and Emerging Techniques for Production of Hydrogen from Renewable and Sustainable Sources*. *Renew. Sustain. Energy Rev.* 2013, V.23, P.443.
- [62] R. Horn, K. Williams, N. Degenstein, A. Bitschlarsen, D. Dallenogare, S. Tupy, et al, *Methane catalytic partial oxidation on autothermal Rh and Pt foam catalysts: oxidation and reforming zones, transport effects, and approach to thermodynamic equilibrium*, *J. Catal.*, 2007, V.249, P.380.

- [63] J. Chen, B. Liu , X.Gao and D. Xu , Production of hydrogen by methane steam reforming coupled with catalytic combustion in integrated microchannel reactors. *Energies*, 2018, V.11, P.2045.
- [64] J.Warnatz, M. D.Allendorf, R. J. Kee and M.Coltrin, A model of elementary chemistry and fluid mechanics in the combustion of hydrogen on platinum surfaces. *Combust. Flame*, 1994, V.96, P.393.
- [65] O.Deutschmann, R.Schmidt, F. Behrendt and J.Warnatz, Numerical modeling of catalytic ignition, *Proc. Combust. Inst.* 1996, V.26, P.1747.
- [66] V.V. Kalinchak, A.S. Chernenko, M.V. Sikorskyi, A.N Sofronkov and A.V. Fedorenko, Cool air-gas mixtures with combustible gas admixtures steady flameless combustion delay time on platinum particle (wire). *Physics and Chemistry of Solid State*, 2018, V.19, P. 53.
- [67] A. P. Kalinin, N. M. Rubtsov, A. N. Vinogradov, V. V. Egorov, N. A. Matveeva, A. I. Rodionov, A. Yu. Sazonov, K. Ya. Troshin, G. I. Tsvetkov, and V. I. Chernysh, Ignition of Hydrogen–Hydrocarbon (C1 – C6 )–Air Mixtures over the Palladium Surface at 1–2 Atm, *Russian Journal of Physical Chemistry B*, 2020, V.14, P. 413.
- [68] D. Chalet, A. Mahe, J. Migaud and J.-F. Hetet, A Frequency Modelling of the Pressure Waves in the Inlet Manifold of Internal Combustion Engine, *Applied Energy*, 2011, V.88, P.2988.
- [69] Rubtsov, N.M., Chernysh, V.I., Tsvetkov, G.I., Troshin, K.Ya., Shamshin I.O., Ignition of hydrogen-methane-air mixtures over Pd foil at atmospheric pressure, *Mendeleev Commun*, 2019, V.29, P. 469.
- [70] N.M. Rubtsov, V.I. Chernysh, G.I. Tsvetkov, K.Ya. Troshin, O.I.Shamshin, The features of hydrogen ignition over Pt and Pd foils at low pressures, *Mendeleev Commun.*, 2018, V.28, P. 216.
- [71] W.R. Williams, C.M. Marks, L.D. Schmidt, Steps in the reaction  $H_2 + O_2 = H_2O$  on Pt: OH desorption at high temperature, *J. Phys. Chem.*, 1992, V.96, P. 5922.
- [72] L. Jewell, B. Davis,. Review of absorption and adsorption in the hydrogen–palladium system, *Applied Catalysis A: General*, 006, V.310, P. 1.
- [73] J. E. Worsham, M. K. Wilkinson, C. G. Shull, Neutron-diffraction observations on the palladium-hydrogen and palladium-deuterium systems. *Journal of Physics and Chemistry of Solids* 1957, V.3, P. 303.
- [74] M. Yussouff, B. K. Rao, P. Jena, Reverse isotope effect on the superconductivity of PdH, PdD, and PdT, *Solid State Communications*, 1995, V.94, P. 549.
- [75] Engineering ToolBox, Coefficients of Linear Thermal Expansion (2003) [online] Available at: [https://www.engineeringtoolbox.com/linear-expansion-coefficients-d\\_95.html](https://www.engineeringtoolbox.com/linear-expansion-coefficients-d_95.html)

- [76] N. M. Rubtsov, A. N. Vinogradov, A. P. Kalinin, A. I. Rodionov, I. D. Rodionov, K. Ya. Troshin, G. I. Tsvetkov, and V. I. Chernysh Study of Combustion of Hydrogen–Air and Hydrogen–Methane–Air Mixtures over the Palladium Metal Surface Using a Hyperspectral Sensor and High-Speed Color Filming, *Russian Journal of Physical Chemistry B*, 2019, V.13, P. 305.
- [77] N.M. Rubtsov, M.I.Alymov, Kalinin A.P., Vinogradov A.N., Rodionov A.N., Troshin K.Ya., *Remote investigation of combustion and explosion processes based on optoelectronic methods*, KuBiK publishing, Saratov, 2019 (in Russian).
- [78] C. Mun, L. Cantrel, C .Madic, A Literature Review on Ruthenium Behaviour in Nuclear Power Plant Severe Accidents, irsn-00177621 (2007) <https://hal-irsn.archives-ouvertes.fr/irsn-00177621>.
- [79] A. Carol, G. S. Mann, High-temperature oxidation of rhodium, *Oxidation of Metals*, 1990, V.34, P. 1.
- [80] C. Trevino, A. Linan and V. Kurdyumov, Catalytic ignition of hydrogen-air mixtures by a thin catalytic wire, *Proceedings of the Combustion Institute*, 2000, V.28, P. 1359.
- [81] F. Wesley, *Table of recommended rate constants occurring in combustion*. Chemical kinetics information Centre, National bureau of standards, Washington DC, 1980.
- [82] N.M.Rubtsov, B.S. Seplyarski, M.I. Alymov, *Ignition and Wave Processes in Combustion of Solids*, Heat and Mass Transfer, Springer International Publishing, 2017.
- [83] Backstrom G. *Simple Fields of Physics by Finite Element Analysis*, GB Publishing, 2005.
- [84] Alasard Thomas. [\*Low Mach number limit of the full Navier-Stokes equations\*](#). Archive for Rational Mechanics and Analysis 2006, V.180, P. 1.
- [85] A. Majda, *Equations for Low Mach Number Combustion*, Center of Pure and Applied Mathematics, University of California, Berkeley, PAM-112, 1982.
- [86] Nikolai M. Rubtsov, Ideya M. Naboko, Boris S. Seplyarskii, Victor I. Chernysh, Georgii I. Tsvetkov, Non-steady Propagation of single and Counter Hydrogen and Methane Flames in Initially Motionless Gas, *Mendeleev Commun.*, 2014, V.24, P. 308.
- [87] V.Akkerman, V.Bychkov, A.Petchenko and L.-E. Eriksson, Accelerating flames in cylindrical tubes with nonslip at the walls, *Combustion and Flame*, 2006, V.145, P.206.
- [88] F. Nicoud, Conservative High-Order Finite-Difference Schemes for Low-Mach Number Flows, *Journal of Computational Physics*, 2000, V.158, P. 71.
- [89] *Tables of Physical Values*, ed. I. K. Kikoin, Atomizdat, Moscow, 1976 (in Russian).
- [90] M. J. Lighthill, On Sound Generated Aerodynamically. II. Turbulence as a Source of Sound, *Proc. R. Soc. Lond. A*, 1954, V.222, P. 1.

[91] V.S. Posvyanskii, Velocity and Propagation Limits of Isothermal Flames, PhD These, Moscow: Inst. of Chemical Physics USSR, 1976 (in Russian).

## Глава II

### Закономерности горения смесей водород–углеводород ( $C_1 - C_6$ ) - воздух и углеводород-воздух над поверхностями благородных металлов

Обнаружено, что температура предела каталитического воспламенения ВПКВ над поверхностью палладия при 1.75 атм для смесей 30% метан + 70% водород + воздух ( $\theta=0.9$ ,  $T=317$  °C) и 30% пропан + 70% водород + воздух ( $\theta=1$ ,  $106$  °C), измеренная с помощью метода “подхода снизу” снижается при последующих воспламенениях тех же смесей. ВПКВ возвращается к исходному значению после обработки реактора кислородом или воздухом, т.е. имеет место гистерезис. Температура НПКВ смесей 30% ( $C_2, C_4, C_5, C_6$ ) + 70%  $H_2$  + воздух ( $\theta=0.6, 1.1, 1.2, 1.2$  соответственно) над поверхностью палладия составляет  $19 \div 35$  °C при 1,75 атм; гистерезис отсутствует. Показано, что бедная ( $\theta = 0.6$ ) смесь 30% этан + 70% водород + воздух имеет самую низкую температуру НПКВ:  $24$  °C при 1 атм. Эффективная энергия активации для воспламенения смесей над палладием составляет  $\sim 2.4 \pm 1$  ккал/моль. Обнаружено, что разнесение во времени полос излучения СН и Na при горении смеси 30% пропан + 70%  $H_2$  + воздух ( $\theta=1$ ), обусловлено возникновением гидродинамической неустойчивости пламени при его соприкосновении с торцом цилиндрического реактора.

Установлено, что температуры воспламенения смесей водород - кислород и водород - метан - кислород над нагреваемыми внешним источником проволоками из палладия, платины, никрома и кантала (фехраля) при общем давлении 40 Торр увеличиваются с уменьшением содержания водорода в смеси; только нагретая палладиевая проволока проявляет заметный каталитический эффект. Качественный численный расчет позволил предположить важную роль дополнительной реакции разветвления  $H + HO_2 \rightarrow 2OH$ , в которой малоактивный радикал  $HO_2$  заменяется на OH.

Ключевые слова: воспламенение, водород, метан, этан, пропан, бутан, н-пентан, гексан, изобутен, окисление, родий, палладий, платина, каталитические пределы, углеродные нанотрубки, скоростная съемка, гиперспектрометр

Известно, что метан и кислород на нагретой платиновой проволоке могут выделять значительное количество тепла в темновой реакции [1]. Интерес к процессам каталитического окисления и их механизмам постоянно растет в связи с широкими перспективами использования этой технологии при горении в системах генерации электроэнергии [2-4], для снижения концентрации метана в воздухе [5]; при использовании каталитических нейтрализаторов в транспортных средствах для снижения выбросов вредных газов [6]. Вопрос обеспечения водородной безопасности на атомных электростанциях с использованием каталитических камер дожигания является также весьма актуальным [7]. Существует также большой интерес к каталитическому парциальному окислению для получения промежуточных веществ, играющих ключевую роль в синтезе целевых коммерческих соединений.

### **§1. Изучение горения смесей водород-воздух и водород-метан-воздух над поверхностью металлического палладия при совместном использовании гиперспектрального сенсора и скоростной цветной киносъемки**

Механизм окисления водорода и углеводородов на благородных металлах к настоящему времени недостаточно понят. Эксперименты по изотопному обмену [8] показали, что при хемосорбции метана на благородных металлах образуются адсорбированные радикалы метил или метилен; их взаимодействие с адсорбированным кислородом может привести или к прямому окислению в углекислый газ и воду или к возникновению адсорбированного формальдегида [9]. До сих пор природа активной поверхности в целом неизвестна. В случае палладия окисление может происходить на самом металле, на поверхности оксида Pd (II), или даже на поверхности, частично покрытой сорбированным кислородом, причём одновременно. Согласно данным рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (XPS) [10], чем меньше размер кристаллитов палладия, тем с большей вероятностью они существуют в оксидной форме. Отметим, что в результате определённой степени превращения реагента может выделяться значительное количество тепла. Это приводит к значительному повышению температуры, таким образом, стабильность катализатора при высоких рабочих температурах должна быть учтена [2]. При повышении температуры энергия активации окисления метана на Pd катализаторе резко изменяется. Температура, где этот переход происходит, является функцией состава катализатора [11]. Отметим, что благородные металлы образуют оксиды, которые, в зависимости от их реакционной способности определяют скорость и механизм каталитического процесса; это заметно

усложняет поиск оптимальных условий катализа. Например, Pd легко переходит в PdO при температуре ниже, чем 1100 К, однако PtO<sub>2</sub> уже разлагается при температуре выше 825 К. Из-за бóльшей стабильности PdO по сравнению с PtO<sub>2</sub> в случае содержащего Pd катализатора активной фазой является, скорее всего, PdO, в то время как в случае Pt катализатора активной фазой является Pt. Активность PdO выше, чем Pt; это обеспечивает более высокие степени превращения при использовании PdO. Контроль наличия PdO в газовой фазе, необходимый для установления механизма катализа, осложнён тем, что спектроскопические данные о PdO разрозненны и противоречивы [12 - 14]. Из таких работ можно отметить [15], в которой представлены спектры излучения PdO, полученные при пиролизе полимерных комплексов (PtCl<sub>2</sub>) при возбуждении на длине волны 355 нм. Таким образом, появление и участие химически активной поверхности в газовом горении значительно усложняет понимание процесса не только из-за возникновения новых управляющих параметров, но и сложностей при аналитической регистрации молекул или частиц катализатора.

Напомним, что гиперспектрометры, которые используются в этой главе и которые рассмотрены выше, являются приборами, позволяющими осуществлять дистанционную регистрацию отраженного, рассеянного и излученного света и получение его спектра в широком диапазоне длин волн [16,17]. 4D гиперспектрометр даёт возможность изучения временных характеристик процессов, происходящих на узкой полосе исследуемой поверхности. 4D размерность образуется координатой места  $x$ , спектральной координатой – длиной волны  $\lambda$ , интенсивностью спектральной линии  $I$  и временем  $t$ . В работе [18] была продемонстрирована возможность изучения процессов горения и взрыва с помощью дистанционного гиперспектрального зондирования.

В качестве метода дистанционного изучения различных процессов в настоящей книге используется также скоростная киносъёмка. В работах [19, 20] применялся метод скоростной цветной фотосъёмки для изучения инициированного искрой воспламенения водородо-воздушных и пентано-воздушных смесей. Этот метод позволяет визуализировать распространение фронта пламени и обнаруживать особенности процессов горения, в частности, переход гладкого фронта пламени в ячеистую структуру.

Данный параграф посвящен выявлению закономерностей горения водорода и смесей водорода с метаном над металлическим палладием, в том числе с

использованием оптико-электронного комплекса на основе гиперспектрального сенсора и скоростной цветной киносъёмки.

### Экспериментальная часть

Эксперименты проводили в нагреваемом горизонтальном цилиндрическом реакторе из нержавеющей стали длиной 25 см в длину и диаметром 12 см, оборудованном тангенциальным газовым входом, разборными крышками и оптическим кварцевым окном в одном из покрытий (Рис. 1.1). В экспериментах, в которых требовалось избежать циркуляции газа, обусловленной наличием тангенциального ввода (Рис.1.1), в реактор перпендикулярно газовому потоку вводили алюминиевое кольцо внешним диаметром 11.2 см и внутренним 11 см.

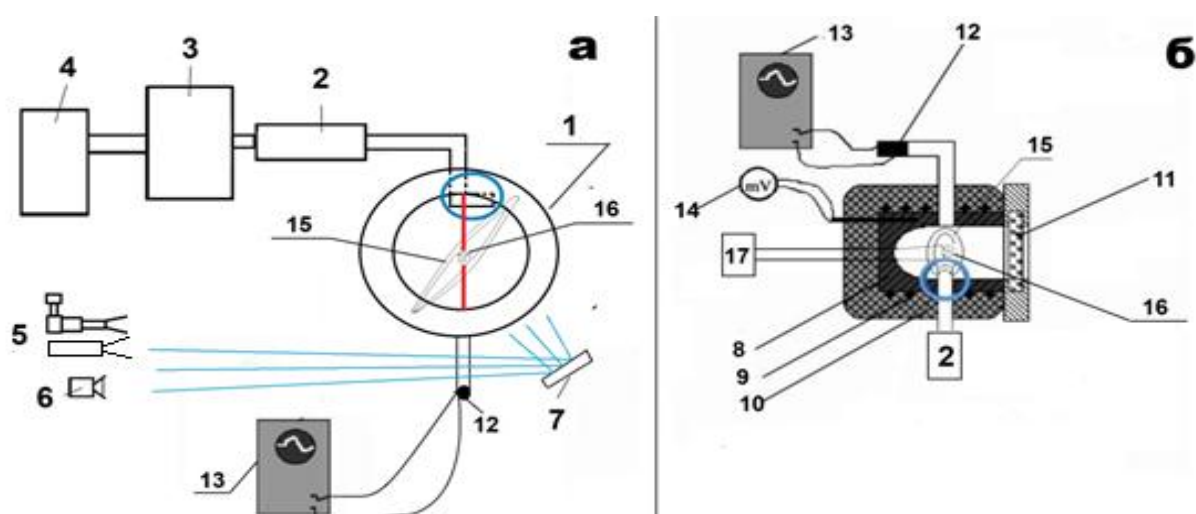


Рис. 1.1. Блок-схема экспериментальной установки, вид с торца (а) и вид сбоку (б). Красным цветом указана линия, вдоль которой проводилась 4D-спектральная съемка. Ширина этой линии порядка 1 мм. (1) реактор, (2) электромагнитный клапан, (3) буферный объем, (4) баллон с газовой смесью, (5) гиперспектрометр, (6) цифровая видеокамера, (7) поворотное зеркало, (8) внутренняя асбестовая изоляция, (9) нагреватель, (10) внешняя асбестовая изоляция, (11) оптическое окно, (12) датчик давления, (13) АЦП преобразователь и компьютер для получения и накопления данных, (14) милливольтметр для снятия показаний термопары, (15) алюминиевое кольцо для предотвращения циркуляции газа, (16) Pd спираль, (17) мост Уитстона. Синим кругом отмечен узел тангенциального ввода газа в реактор.

Точность измерений температуры составляла 0.3 К. Откачанный и нагретый до нужной температуры реактор быстро заполняли газовой смесью из буферного объема высокого давления до необходимого давления. Для открытия и закрытия газовых коммуникаций использовали электромагнитный клапан. Из-за резкого перепада давлений в буферном объеме и реакторе, в реакторе возникает газовый вихрь, приводящий к сокращению времени установления однородного температурного распределения. Для предотвращения циркуляции газа в реактор вводили алюминиевое кольцо перпендикулярно к потоку газа (см. параграф 1 Главы I). Давление в процессе напуска и горения регистрировали с помощью тензорезистивного датчика 'Карат-ДИ', сигнал с которого подавали через АЦП на компьютер. Pd проволоку (в ряде опытов – Pt проволоку) длиной 80 мм и диаметром 0.3 мм в виде спирали помещали в реактор. Эту проволоку использовали для инициирования воспламенения горючей смеси. Также проволоку подключали в качестве плеча моста Уитстона, что позволяло контролировать её среднюю температуру. Перед каждым опытом реактор откачивали до 0.1 Торр. Общее давление в реакторе и давление в буферном объёме контролировали манометром. Использовали химически чистые газы и 99.85% Pd.

Регистрацию воспламенения и распространения ФП осуществляли через оптическое окно гиперспектрометрами ВИД-ИКЗ, БИК (см. Главу I), а также цветной скоростной кинокамерой Casio Exilim F1 Pro (частота кадров – 1200 с<sup>-1</sup> при разрешении 336 x 96 пикселей, 600 кадров в секунду при разрешении 432 x 192 пикселей или 300 кадров в секунду при разрешении 512 x 384 пикселей) или PHANTOM (частота кадров – 4000 с<sup>-1</sup> при разрешении 1300 x 800 пикселей). Полученные данные записывали в память компьютера, и затем проводили их обработку. Использовали гиперспектрометры как видимого и ближнего инфракрасного диапазона (400 -970 нм ВИД-ИКЗ [5]) так и гиперспектрометр БИК в диапазоне длин волн 970 -1700 нм.

Напомним, что оптическая система гиперспектрометра БИК аналогична оптической схеме гиперспектрометра ВИД-ИКЗ, только в качестве спектроделителя используется дифракционная решетка.

## Результаты и обсуждение

На Рис. 1.2а приведены типичные результаты одновременной регистрации изменения давления (а) и изменения сопротивления Pd проволоки (Рис. 1.2б, в) при воспламенении смеси 40% H<sub>2</sub> воздух при 128 °С при P<sub>0</sub> = 1 атм. Как видно из Рис. 1.2а,

общее давление в реакторе достигает 1 атм до момента воспламенения, т.е. воспламенение происходит после завершения напуска газа. Поскольку палладиевая проволока не прогревается однородно за счёт теплоотвода в местах пайки, то её зависимость сопротивления от времени несколько более запаздывает по сравнению с кривой давления. Вертикальный отрезок этой зависимости соответствует изменению сопротивления в момент воспламенения.

Калибровку по температуре проводили, изменяя температуру реактора. Однако температура, измеряемая посредством Pd проволоки, является нижней границей реальной температуры очага воспламенения [21]. Основным результатом эксперимента состоит в том, что температура реактора при воспламенении смеси 40% H<sub>2</sub> - воздух над Pd (108 °С, 1 атм) по крайней мере на ~ 160° меньше, чем над поверхностью Pt (260 °С, 1 атм, 40% H<sub>2</sub> - воздух) [21]. Отметим, что разогрев, регистрируемый на Pd проволоке (360 °С, Рис. 1.2а) недостаточен для термического инициирования воспламенения смеси 40% H<sub>2</sub> – воздух [21], таким образом, вклад поверхностных каталитических реакций в прямое инициирование горения водорода над палладием, в отличие от платины, весьма заметен. Напомним, что роль каталитических процессов на Pt поверхности заключается в основном в разогреве поверхности до температуры воспламенения; роль эмиссии активных центров с поверхности незначительна.

Пространственное развитие воспламенения и распространения пламени в 40%-й смеси H<sub>2</sub> –воздуха и (80% H<sub>2</sub> + 20% CH<sub>4</sub>)<sub>стехиом</sub> + воздух исследовали над Pd проволокой (Рис.1.2б,в). Точно так же, как в случае Pt, Pd раскаляется до и после воспламенения из-за каталитических реакций на поверхности Pd. Видно, что в присутствии Pd проволоки, ячеистая структура фронта пламени не наблюдается по сравнению с результатами, полученными на поверхности Pt [22]. Это происходит из-за большей стабильности PdO по сравнению с PtO<sub>2</sub>, распадающимся уже при 500° С, и являющегося весьма нестабильным соединением [22].

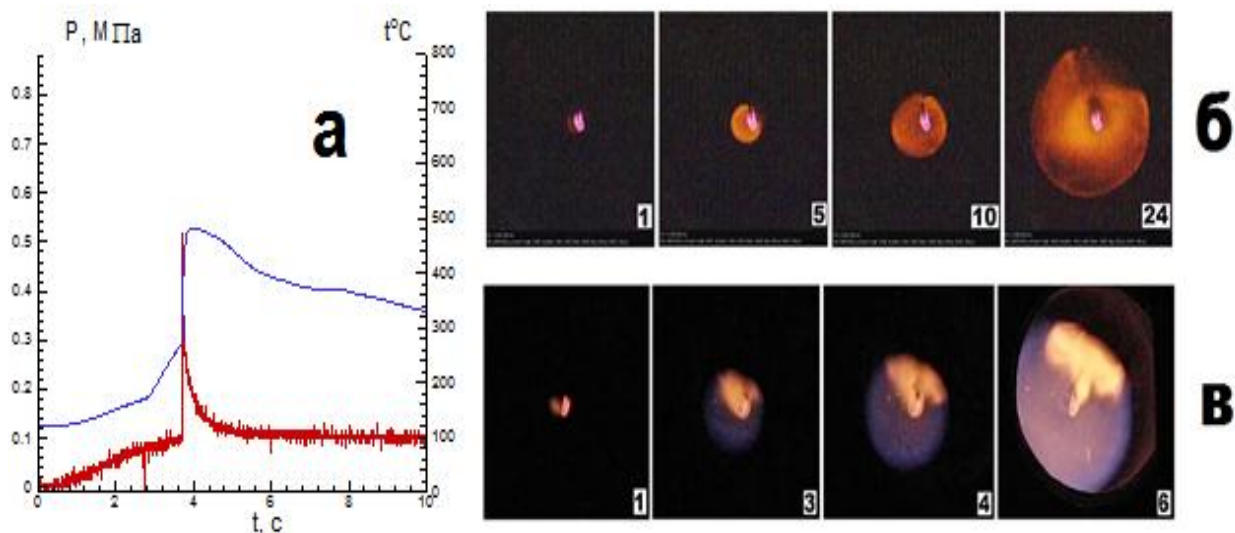


Рис.1.2. а) Одновременная регистрация разогрева и средней температуры Pd спирали при инициировании палладием воспламенения смеси 40%H<sub>2</sub> с воздухом. T<sub>0</sub>=128 °С, P<sub>0</sub>=1.08 атм;

б) последовательность видеок кадров инициированного воспламенения смеси 40% H<sub>2</sub> с воздухом . T<sub>0</sub>=120 °С, P<sub>0</sub>=1.25 атм, 600 кадров/с;

в) последовательность видеок кадров инициированного воспламенения стехиометрической смеси (80% H<sub>2</sub> + 20% CH<sub>4</sub>)<sub>стехиом</sub> + воздух. T<sub>0</sub>=190 °С, P<sub>0</sub>=1.17 атм, 600 кадров/с.

Чтобы выявить вклад поверхностных реакций (включая те, которые ответственны за нагревание Pd проволоки), экспериментально определили температурную зависимость концентрации водорода на пределе воспламенения. Пределы каталитического воспламенения стехиометрических смесей 6 ÷ 40% H<sub>2</sub> + воздух (обозначенные крестиками) и (20÷60% H<sub>2</sub> + 80÷40% CH<sub>4</sub>)<sub>стехиом</sub> + воздух представлены на Рис. 1.3а. Как видно, Pd проволока инициирует горение смеси 40% H<sub>2</sub> - воздух в реакторе, который нагрет только до 70 °С. Для сравнения, воспламенение той же смеси Pt проволокой требует нагревания до 260 °С [21]. Кроме того, как видно из рисунка, минимальная концентрация H<sub>2</sub> на пределе составляет приблизительно 5%, что очень близко к концентрационному пределу воспламенения H<sub>2</sub> при атмосферном давлении при инициировании искрой [23, 24]. Это означает, что CH<sub>4</sub> в смесях H<sub>2</sub> – CH<sub>4</sub> – воздух реагирует только в газовой фазе, а не на поверхности Pd. Отметим также, что Pt проволока того же самого размера при температурах реактора до 450 °С не инициирует горение ни одной из смесей (20÷60% H<sub>2</sub> + 80÷40% CH<sub>4</sub>)<sub>стехиом</sub> + воздух.

Наоборот, Pd проволока инициирует горение смесей (30÷60% H<sub>2</sub> + 70÷40% CH<sub>4</sub>) стехиом + воздух (кружки на Рис. 1.3а). Однако горение смеси (20% H<sub>2</sub> + 80% CH<sub>4</sub>) стехиом + воздух при температурах до 450 °С инициировать Pd проволокой не удалось, вероятно, потому что концентрация H<sub>2</sub> в смеси (2.2%) оказалась ниже, чем концентрационный предел воспламенения водорода [23,24].

Зависимость доли H<sub>2</sub> в горючих смесях от температуры в координатах Аррениуса представлена на Рис. 1.3б. Как видно из рисунка, эта зависимость может быть аппроксимирована прямой линией (коэффициент корреляции 0.98). Данные были обработаны с использованием пакета Statistica 9 программы (Statsoft).

Из Рис. 1.3б мы можем прийти к заключению, что зависимость для смесей H<sub>2</sub> – CH<sub>4</sub> – воздух определяется только долей H<sub>2</sub> в смеси. Мы ограничились 40% H<sub>2</sub> в смеси, потому что после дальнейшего увеличения содержания H<sub>2</sub>, реакция окисления водорода замедляется [24]. По этой причине величина эффективной энергии активации, полученная ниже, является только оценкой.

Рассмотрим природу полученной приблизительной зависимости. Укажем, что это приближение достаточно грубое; но ниже оно позволит нам достаточно последовательно систематизировать экспериментальные результаты для пределов каталитического воспламенения над исследованными благородными металлами. В отсутствие процессов нелинейного разветвления для стехиометрической смеси 2H<sub>2</sub> + O<sub>2</sub>, нижний предел воспламенения (отмечен нижним индексом *lim*) при низких давлениях составляет (см. **Введение**):

$$2k_2 (O_2)_{lim} = k_4 \text{ т.е. } (O_2)_{lim} = 2(H_2)_{lim} = k_4/k_2$$

где  $k_4$  – константа скорости гетерогенного обрыва активных центров горения (слабо зависящая от температуры) и  $k_2$  – активированная константа скорости разветвления (16.7 ккал/моль [25]).

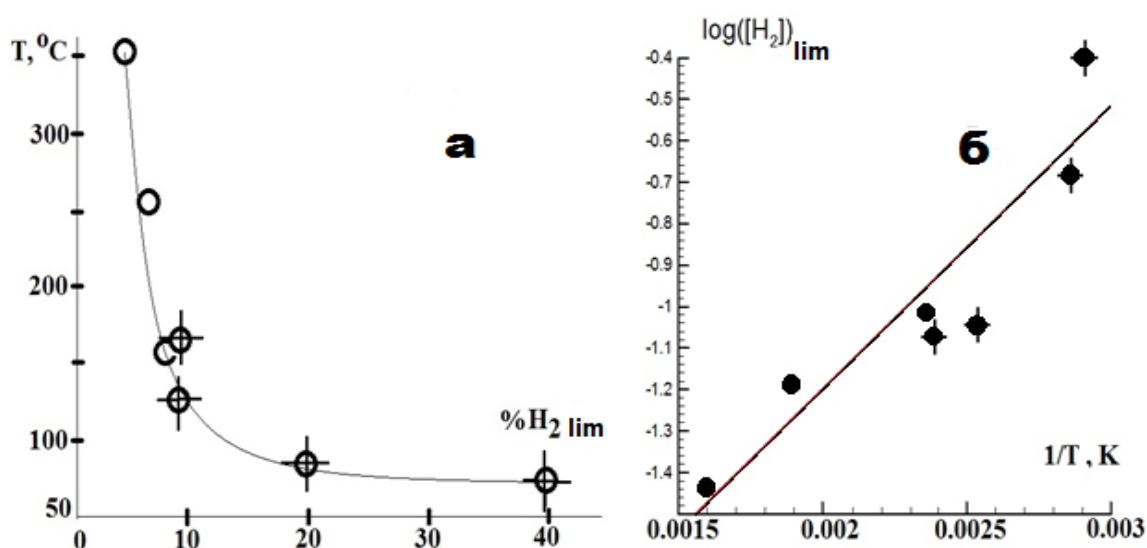


Рис.1.3. а) Экспериментальная зависимость температуры воспламенения на концентрационном пределе от содержания водорода в смеси, крестики относятся к смеси водород-воздух;

б) Зависимость а) в координатах Аррениуса.

Таким образом, мы получаем зависимость Аррениуса  $\ln(H_2)_{\text{lim}}$  от  $\frac{1}{T}$  с положительным наклоном. Очевидно, гетерогенная природа процесса на Pd заметно усложняет анализ. Однако можно предположить, что в каталитическом окислении  $\text{H}_2$  скорость реакции зависит, главным образом, от концентрации  $\text{H}_2$ , которая может быть выражена для стационарного состояния как отношение некоторых двух эффективных констант [25].

Экспериментальное значение эффективной энергии активации процесса составляет  $E = 3.5 \pm 1$  ккал/моль, которое характерно для поверхностных процессов [25]. Отметим, что величина эффективной энергии активации близка к энергии активации адсорбции – десорбции водорода на Pd [26]. Однако чтобы обеспечить воспламенение, должен произойти цикл реакций, в которых осуществляется разветвление [24]. Активированная ( $E = 16.7$  ккал/моль [25]) гомогенная реакция разветвления  $\text{H} + \text{O}_2 \rightarrow \text{O} + \text{OH}$  является самой медленной элементарной реакцией цикла. Поэтому именно энергия активации разветвления должна определять температурную зависимость брутто-процесса, как это происходит в случае металлической Pt как катализатора ([21], см также Главу I). Это означает, что в случае Pd разветвление может иметь гетерогенную природу, потому что эффективная энергия активации близка к  $\sim 3.5$  ккал/моль. Полученная приблизительная величина  $E$  наряду с результатами,

представленными на Рис. 1.3а, б, может быть использована в практическом применении для оценки воспламеняемости смесей  $H_2 - CH_4$  – воздух в присутствии металлического палладия.

Из Рис. 1.2б,в видно, что при иницировании Pd проволокой горение сопровождается оранжевым свечением как для водородной, так и водородо-метановой смеси, при этом для последней смеси указанное свечение распространяется неоднородно и независимо от сферического фронта пламени. Была сделана попытка установить природу этого свечения гиперспектральным методом. На рис. 4а, б ,в приведены оптические и ИК спектры излучения пламени водорода и смеси  $(80\%H_2 + 20\%CH_4)_{\text{стехиом}} + \text{воздух}$ , зарегистрированного вдоль вертикальной линии по диаметру оптического окна (красная линия, Рис. 1.1а).

Укажем предварительно, что пламя водорода при низких давлениях практически невидимо, поскольку его излучение обусловлено преимущественно излучением гидроксильных радикалов  $OH A^2\Sigma - X^2\Pi$  в ультрафиолетовой области при 306 нм [24]. В спектре горения стехиометрической смеси пентана с воздухом наблюдаются интенсивные линии атомов щелочных металлов натрия (581 нм) и калия (755 нм), присущие всем горячим пламёнам [24] и полосы паров воды в интервале 900- 970 нм [27, 28]. В ИК спектре наблюдаются широкие полосы воды между  $\lambda = 1300$  нм и 1600 нм. Около 1400 нм регистрируется относительно узкая полоса радикала  $OH^*$  [29].

Отметим, что спектры, приведённые в [28] и в настоящей работе, регистрировали в одном и том же реакторе с помощью одной и той же гиперспектральной методики. Из Рис.1.4а, б следует, что основными особенностями спектров пламени  $40\% H_2 + \text{воздух}$ , иницированных палладием в видимой области, по сравнению с оптическими спектров излучения водородного пламени, иницированного платиновой проволокой и искровым разрядом ([28], Рис.13 а) являются:

а) отсутствие системы эмиссионных полос в области 570 – 650 нм, отнесённых в [30] к  $H_2O^*$ . Это может быть связано с тем обстоятельством, что в данной работе использовали оптическое окно из лейкосапфира, а не кварца, как в [28]. Лейкосапфир, в отличие от кварца, не содержит поверхностные  $OH$ -группы. Таким образом, возникновение полос воды в области 570 ÷ 650 нм может быть обусловлено адсорболоминесценцией воды на кварце; на лейкосапфире такой процесс невозможен.

б) повышенная интенсивность полос воды в области 900 - 970 нм по сравнению с интенсивностями линий щелочных металлов.

Это указывает на возникновение дополнительного источника возбуждённых молекул  $H_2O$ . Ранее мы показали [31], что каталитическая активность поверхности

палладия в реакции горения водорода выше, чем поверхности платины, а именно наряду с инициированием газового горения, имеет место быстрая каталитическая реакция окисления водорода на горячей поверхности Pd. Именно эта реакция может приводить к образованию дополнительного количества возбуждённых молекул воды.

Резюмируем результаты, полученные в настоящем параграфе.

Экспериментально показано, что температура воспламенения смеси 40%Н<sub>2</sub> - воздух над металлическим Pd (70 °С, 1 атм) на ~ 200 °С меньше, чем над поверхностью Pt (260 °С, 1 атм). Кроме того, Pd проволока инициирует воспламенение смесей (30÷60% Н<sub>2</sub> + 70÷40%СН<sub>4</sub>) стехиом + воздух; Pt проволока того же размера не может инициировать воспламенение этих смесей до 450 °С. Это означает, что Pd проволока как катализатор более эффективна, чем Pt проволока.

Было показано, что ячеистая структура фронта пламени при воспламенении на Pd проволоке не наблюдается по сравнению с результатами, полученными на поверхности Pt. Поэтому Pd более перспективен для водородных рекомбинаторов в АЭС, поскольку каталитические частицы не появляются в газовой фазе, как это имеет место при использовании Pt.

Экспериментальное значение эффективной энергии активации процесса оценено как 3.5±1 ккал/моль, что характерно для поверхностного процесса. Это указывает на значимую роль темновой реакции расходования Н<sub>2</sub> и О<sub>2</sub> на Pd, наблюдаемой непосредственно при низких давлениях. Наличие этой реакции уменьшает вероятность случайного взрыва по сравнению с Pt.

Установлено, что в присутствии лейкосапфира система эмиссионных полос Н<sub>2</sub>О\* в области 570 – 650 нм отсутствует, дано возможное объяснение этого явления. Предложено объяснение возникновения дополнительного источника возбуждённых молекул воды, излучающих в области 900- 970 нм.

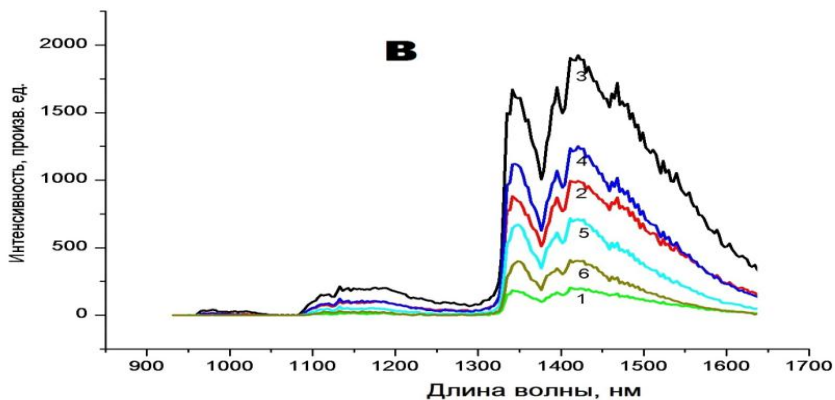
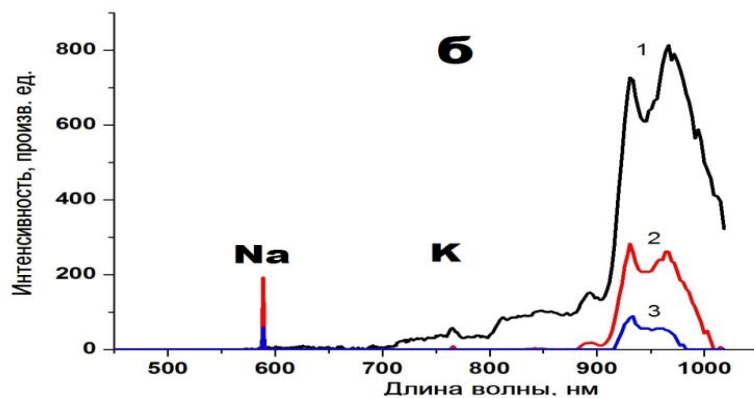
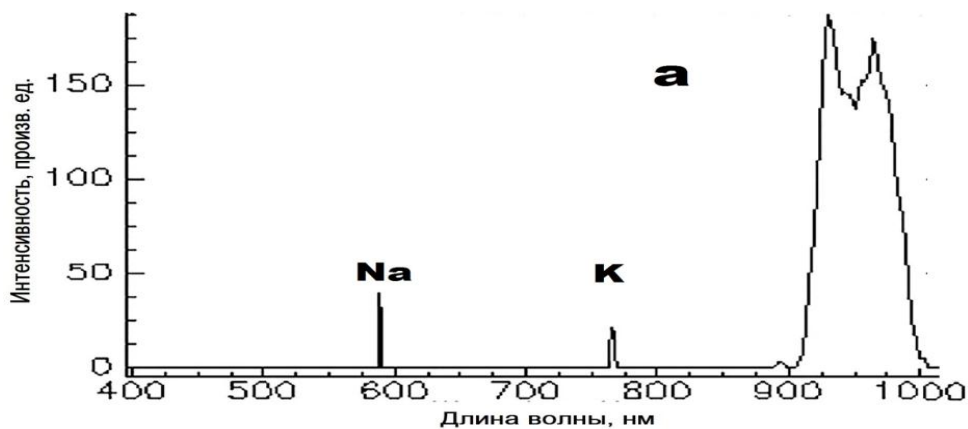


Рис. 4. а) – Спектр излучения горения смеси 40%  $H_2$  + воздух, гиперспектрометр ВИД-ИК-3, 30 кадров/с;

б) - Зависимость интенсивности спектров излучения горения смеси (80%  $H_2$  + 20%  $CH_4$ ) стехиом + воздух от времени, гиперспектрометр ВИД-ИК-3, 300 кадров/с;

в) - Зависимость интенсивности спектров излучения горения смеси 40%  $H_2$  + воздух от времени, гиперспектрометр БИК, 300 кадров/с. Спектры излучения горения смеси 40%  $H_2$  + воздух в этой спектральной области качественно не отличаются.

С увеличением номера спектра время растёт.

## **§2. Воспламенение смесей водород - углеводород (C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>) – воздух над поверхностью палладия при давлениях 1÷2 атм**

Смесевые топлива водород - углеводород привлекают внимание как альтернативные виды топлива для производства энергии по двум основным причинам. Первая причина относится к добавкам водорода к метану с целью улучшения характеристик, расширения диапазона использования и уменьшения выбросов загрязняющих веществ при использовании бедных смесей в стационарных [32] и мобильных [33] системах. Вторая причина связана с перспективой использования водорода в топливных элементах и устройствах, использующих горение [34] при развитии водородной энергетики.

Очевидно, что использование горения заранее перемешанных смесей является одним из многообещающих методов выполнения строгих требований по ограничению нежелательной эмиссии NO<sub>x</sub> при производстве энергии в т.ч. в двигателях внутреннего сгорания [35, 36]. Уменьшение температуры горения, которое обеспечивается при использовании бедных смесей, может значительно уменьшить эмиссию CO<sub>2</sub> и NO<sub>x</sub>, однако требуются дополнительные исследования, чтобы решить вопросы, препятствующие широкому распространению этой технологии. Например, более низкие температуры горения заранее перемешанных смесей могут привести к подавлению реакций окисления, увеличению нежелательной эмиссии CO и понижению стабильности камер сгорания [37].

Природные газы, представляющие собой, прежде всего, метан, могут содержать от нескольких процентов до 18% других газов, в зависимости месторождения [33, 37]. Этими примесями являются обычно углеводороды C<sub>2</sub> и C<sub>3</sub> - этан и пропан. Изменения состава природного газа могут вызвать изменения в химии его горения и эмиссии NO<sub>x</sub>.

Каталитическое воспламенение может проявить свои главные преимущества при использовании бедных горючим топлив [38], поскольку с использованием катализатора можно инициировать горение более бедных смесей, чем обычной свечой зажигания. При этом нет никаких эффектов тушения при электрическом пробое, как при использовании электродов свечи зажигания, источник воспламенения можно поместить в произвольном месте в камере сгорания. Для каталитического воспламенения не требуются электроды и система поджига, следовательно, эрозия электродов не может иметь места, поэтому время функционирования каталитической системы воспламенения будет значительно больше, чем у устройства, использующего свечу

зажигания. К сожалению, это не касается палладия, который подвергается травлению в пламени водорода (см. Главу 1). Родий значительно более стоек.

Существует необходимость в разработке катализаторов, которые обеспечивают окисление при низких температурах ( $< 300$  °C), для нового поколения высокоэффективных двигателей внутреннего сгорания [39]. Проблемы стабильности катализаторов были исследованы, например, в работе [40]. Было показано, что палладиевый катализатор на основе оксида алюминия нестабилен при конверсии метана. Добавление платины к этим катализаторам обеспечивает значительно более высокую стабильность. С другой стороны, Pd - Pt катализаторы обратимо отравляются парами воды, т.е. после удаления воды их активность восстанавливается. При этом снижение активности Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> не наблюдается для всех топлив, в результате горения которых образуются пары воды. Водород весьма стабильно окисляется на Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. При этом степень конверсии этана немного уменьшается со временем, но не в такой степени, которая наблюдается при конверсии метана.

Благородные металлы Pt и Pd влияют на воспламеняемость топлив на основе метана и водорода по-разному. Было показано, что температура воспламенения смеси 40% H<sub>2</sub> - воздух на палладии (70 °C, 1 атм) на ~ 200 °C меньше, чем на поверхности Pt (260 °C, 1 атм) [31, 41]. Кроме того, Pd инициирует горение стехиометрических смесей (30÷60% H<sub>2</sub> + 70÷40% CH<sub>4</sub>) + воздух ( $\theta = 1$ , напомним что  $\theta$  является долей топлива в смеси с воздухом:  $\theta H_2 + 0.5 (O_2 + 3.76N_2)$ ); металлическая платина не инициирует горение этих смесей до 450 °C, т.е. металлический палладий более эффективен, чем Pt. Было также показано, что ячеистая структура фронта пламени при воспламенении на поверхности палладия не наблюдается по сравнению с результатами, полученными на поверхности Pt. Таким образом палладий представляется более подходящим для использования в водородных рекомбинаторах на АЭС, потому что каталитические частицы как центры воспламенения, возникающие при термическом разложении лабильного оксида, не могут появиться в газовой фазе [42].

Экспериментальное значение эффективной энергии активации процесса воспламенения водородо-воздушных смесей над поверхностью металлического палладия оценено как  $3.5 \pm 1$  ккал/моль, что характерно для поверхностных процессов. Это указывает на значимую роль темновой реакции окисления водорода, наблюдаемой над поверхностью палладия при низких давлениях [31]. Очевидно, что протекание этой реакции уменьшает вероятность случайного взрыва по сравнению с Pt.

Параграф посвящен установлению особенностей горения топлив, содержащих смеси водород - углеводород (C<sub>1</sub> - C<sub>6</sub>, а именно CH<sub>4</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>, C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>, C<sub>4</sub>H<sub>10</sub>, C<sub>5</sub>H<sub>12</sub>, C<sub>6</sub>H<sub>14</sub>) с  $\theta$

= 0.6 ÷ 1.2 над поверхностью палладия при общем давлении 1 ÷ 2 атм. Целью настоящего параграфа было как установление особенностей распространения фронта пламени в смесях так и температурной зависимости предела воспламенения над поверхностью палладия.

### Методика эксперимента

Эксперименты выполняли с газовыми смесями 30% углеводород ( $C_1 - C_6$ ) + 70%  $H_2$  + воздух при  $\theta = 0.6 \div 1.2$ , и давлении 1 ÷ 2 атм. В экспериментах использовали нагреваемый цилиндрический реактор из нержавеющей стали длиной 25 см и диаметром 14, снабжённый оптическим сапфировым окном в одном из торцов (Рис. 2.1).

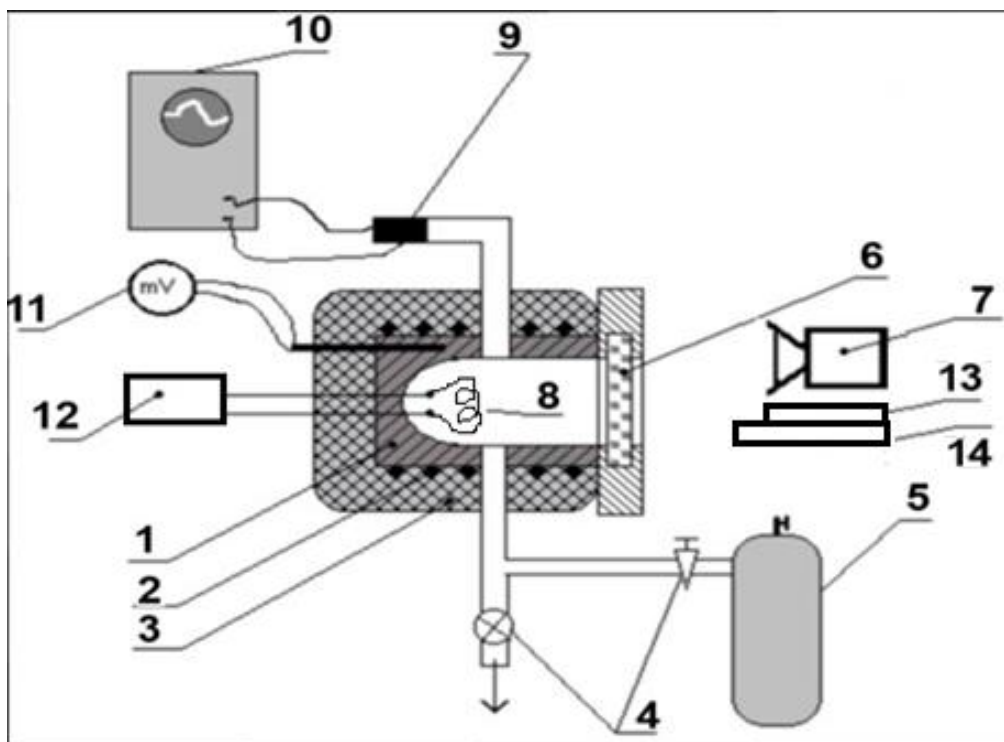


Рис.2.1. Схема экспериментальной установки: 1– реактор из нержавеющей стали, 2 - электронагреватель, 3 - тепловая изоляция, 4 - клапаны, 5 – буферный объем высокого давления, 6 - оптическое окно, 7 – цифровая кинокамера, 8 – палладиевая спираль, 9 - манометр, 10 - система регистрации, 11 - цифровой милливольтметр, 12 - мост Уитстона, 13 – гиперспектрометр 400-1000 нм, 14 – гиперспектрометр 1000-1700 нм.

Более детальное описание установки можно найти в [43, 44]. Точность измерения температуры составляла 0.3К. Регистрацию воспламенения и распространения пламени осуществляли с помощью цветной высокоскоростной камеры Casio Exilim F1 Pro (частота кадров – 600 с<sup>-1</sup>). Видеофайл сохраняли в памяти компьютера, затем проводили его покадровую обработку [42]. Спектроскопические измерения проводились с использованием гиперспектрометров, позволяющих одновременно измерять спектральные и пространственные координаты [45]. Гиперспектрометр регистрирует узкую полосу на исследуемом объекте. Одновременная регистрация осуществляется с использованием двумерной матрицы фотоприемника, вдоль одной координаты которой измеряется пространственная координата, в то время как спектральная координата (длина волны) измеряется вдоль другой координаты. Изображение узкой полосы на исследуемом объекте формируется ограничивающей щелью диафрагменного блока гиперспектрометра. Поскольку данные берутся с матрицы фотоприемника гиперспектрометра с частотой кадров до 300 Гц, то регистрируется временная зависимость спектров излучения процесса горения. В этом параграфе как видеозапись горения, так и регистрация процесса горения гиперспектрометром выполнялись одновременно, и полученные данные впоследствии сравнивали. Гиперспектрометр ВИД-ИКЗ [17] использовали для измерений в диапазоне длин волн 400-1000 нм, а гиперспектрометр БИК использовали для измерений в диапазоне 900-1700 нм [46].

Откачанный и нагретый реактор быстро заполняли исследуемой газовой смесью из буферного объема до необходимого давления. Предел воспламенения определяли как среднее из двух близких температур при данном давлении; при более высокой температуре воспламенение происходило, при более низкой воспламенение отсутствовало. Для быстрого открытия и закрытия газовых коммуникаций использовали электромагнитный клапан. Для регистрации давления при напуске и горении газа использовали емкостной датчик давления. В реактор помещали палладиевую спираль из проволоки 80 мм длиной и 0.3 мм в диаметре. Эту спираль использовали как для инициирования воспламенения горючей смеси так и для оценки величины разогрева проволоки, которую использовали как плечо мостовой схемы. Перед каждым экспериментом реактор откачивали до 0.01 Торр; после каждого воспламенения откачку реактора осуществляли в течение 1.5 часов для удаления бóльшей части паров воды. Общее давление в реакторе регистрировали вакуумметром, давление в буферном объеме контролировали образцовым манометром. Использовали химически чистые газы и Pd 99,85%.

## Результаты и обсуждение

Типичные последовательности кадров видеосъёмки пространственного развития воспламенения, инициированного палладиевой проволокой и распространения пламени предварительно подготовленных смесей 30%CH<sub>4</sub> +70%H<sub>2</sub>+воздух и 30%C<sub>2</sub>H<sub>6</sub> +70% H<sub>2</sub>+воздух при  $\theta = 0.6\div 0.9$ , и давлении 1,75 атм представлены на Рис. 2.2 а, б. Точно так же, как в случае Pt [31, 41, 42], палладиевая проволока раскаляется до и после воспламенения из-за каталитических реакций на поверхности металлического палладия. Как видно из рисунка, в бедных смесях наблюдается ячеистая структура фронта пламени: термодиффузионная неустойчивость бедного топливом пламени приводит к возникновению ячеистых структур [43, 44].

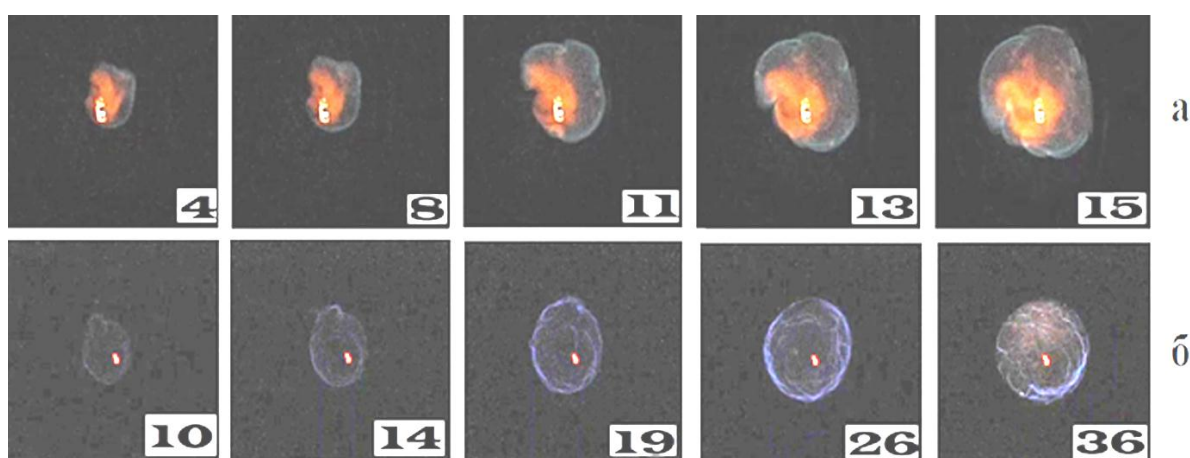


Рис. 2.2 а) Скоростная регистрация инициирования горения палладиевой спиралью и распространения пламени в смесях а) 70% CH<sub>4</sub> +30% H<sub>2</sub>+air,  $\theta = 0.7$ , P = 1,75 атм, 270 °С, 600 s<sup>-1</sup>; б) 30%C<sub>2</sub>H<sub>6</sub> +70%H<sub>2</sub>+air,  $\theta = 0.6$ , P = 1,75 атм, 390 °С, 300 с<sup>-1</sup>. Числа на каждом кадре соответствуют последовательному номеру видеоизображения во время воспламенения.

На Рис. 2.3 приведены результаты одновременной регистрации изменения давления и изменения сопротивления палладиевой проволоки (пропорционального саморазогреву) во время воспламенения смесей а) 30% C<sub>2</sub>H<sub>6</sub> +70% H<sub>2</sub> + воздух,  $\theta = 0.6$ , 39 °С и б) 30% C<sub>6</sub>H<sub>14</sub> + 70% H<sub>2</sub> + воздух,  $\theta = 1.2$ , P = 1,75 атм, 36 °С. Поскольку Pd фольга нагревается неоднородно [42], то зависимость сопротивления от времени, которая представляет относительную температуру, несколько “запаздывает” по сравнению с киносъёмкой. Излом на этой зависимости соответствует изменению сопротивления в момент воспламенения. Очевидно, значение температуры, измеренное с помощью палладиевого сопротивления, является нижней границей истинной

температуры центра воспламенения, который инициирует горение газа, поскольку требуется определенное время, чтобы нагреть палладиевую спираль целиком.

Пунктирная кривая на Рис.2.3 показывает изменение в сопротивлении палладиевой спирали при напуске в реактор смеси 30% + 70%Н<sub>2</sub> + воздух. Таким образом, первый максимум в зависимости сопротивления от времени при горении относится не к процессу воспламенения, а к взаимодействию водорода с поверхностью палладия.

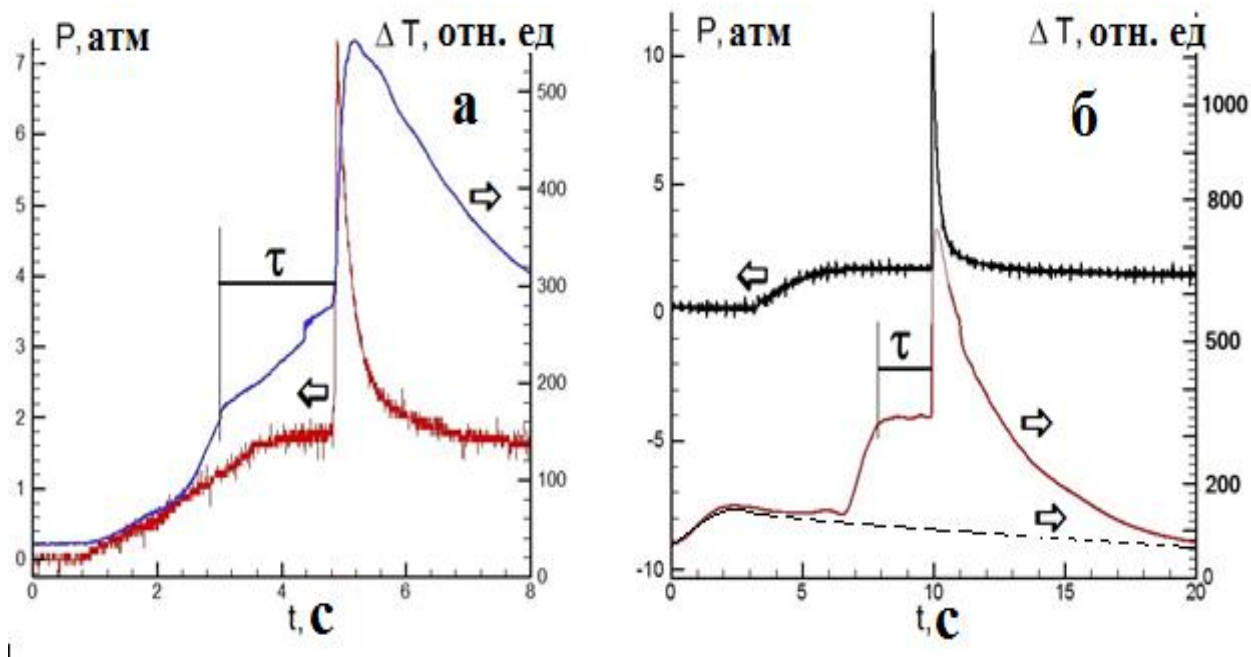


Рис.2.3. Одновременная регистрация изменения давления и сопротивления палладиевой спирали во время воспламенения

а) 30% C<sub>2</sub>H<sub>6</sub> + 70% H<sub>2</sub> + воздух,  $\theta = 0.6$ , P = 1.75 атм, 39 °С

б) 30% C<sub>6</sub>H<sub>14</sub> + 70% H<sub>2</sub> + воздух,  $\theta = 1.2$ , P = 1.75 атм, 36 °С. Задержка воспламенения  $\tau$  обозначена на рисунке. Пунктирная кривая на Рис. 2.3б - изменение сопротивления палладиевой спирали при напуске в реактор смеси 30% Ar + 70%Н<sub>2</sub> + воздух до 1.75 атм.

Как видно из Рис.2.3, общее давление в реакторе достигает 1.75 атм до момента воспламенения, т.е. воспламенение происходит после завершения напуска газа в случаях а) и б). Период задержки воспламенения  $\tau$  для смеси 30% C<sub>2</sub>H<sub>6</sub> + 70% H<sub>2</sub> + воздух составляет ~ 2 с;  $\tau$  составляет 8 с при 24 °С и P = 1 атм. Таким образом, горение этого топлива может быть инициировано поверхностью палладия при комнатной

температуре без внешнего физического стимулирования. При этом смесь 30%  $C_2H_6$  + 70%  $H_2$  + воздух с  $\theta=0.6$  имеет наиболее низкую температуру предела воспламенения: 24 °С при 1 атм.

Было показано, что смеси 30%  $CH_4$  + 70%  $H_2$  + воздух и 30%  $C_3H_8$  + 70%  $H_2$  + воздух обнаруживают два значения температурного предела воспламенения. Более высокое значение (ВПКВ) может быть достигнуто с подходом по температуре “снизу”, более низкое (НПКВ) достигается при обработке реактора воспламенениями. Сказанное иллюстрируют зависимости воспламеняемости смесей 70% $CH_4$  + 30% $H_2$ + воздух (Рис. 2.4а) и 30% $C_3H_8$  + 70% $H_2$  + воздух (Рис. 2.4б) от количества последовательных воспламенений при  $P = 1.75$  атм.

Как видно из рисунка, температура воспламенения в “свежем” реакторе (подход снизу: прежде воспламенений в реакторе не было) составляет ~ 315 °С при  $\theta=0.9$ . При этой температуре смеси с  $\theta < 0.9$  при том же давлении в “свежем” реакторе не воспламеняются. Однако во время обработки воспламенениями, температура предела воспламенения заметно уменьшается и составляет 274 °С при  $\theta = 0.7$  после 7 воспламенений. Было показано, что процесс обратим: после обработки реактора кислородом (1 атм  $O_2$  в течение 2 мин) предел воспламенения возвращается к своему начальному значению ~ 315 °С. Подобные зависимости наблюдались также в случае воспламенений смеси 30%  $C_3H_8$  + 70%  $H_2$  + воздух (Рис. 2.4б).

Температура предела каталитического воспламенения в «свежем» реакторе составляет ~ 108 °С при  $\theta=1$ . Во время последующих воспламенений того же соединения температура предела воспламенения уменьшается и составляет 30 °С после 7 воспламенений. Процесс также обратим: после обработки реактора кислородом (1 атм  $O_2$  в течение 2 мин) предел воспламенения возвращается к своему начальному значению ~ 108 °С.

Таким образом, наблюдаемое явление представляет собой гистерезис; его причиной могут являться обратимые изменения поверхности палладия и, следовательно, активности катализатора.

Отметим, что обратимые изменения поверхности палладия наблюдаются только для топлив  $H_2$  - метан и  $H_2$  –пропан; для других исследованных смесей эффект гистерезиса отсутствует.

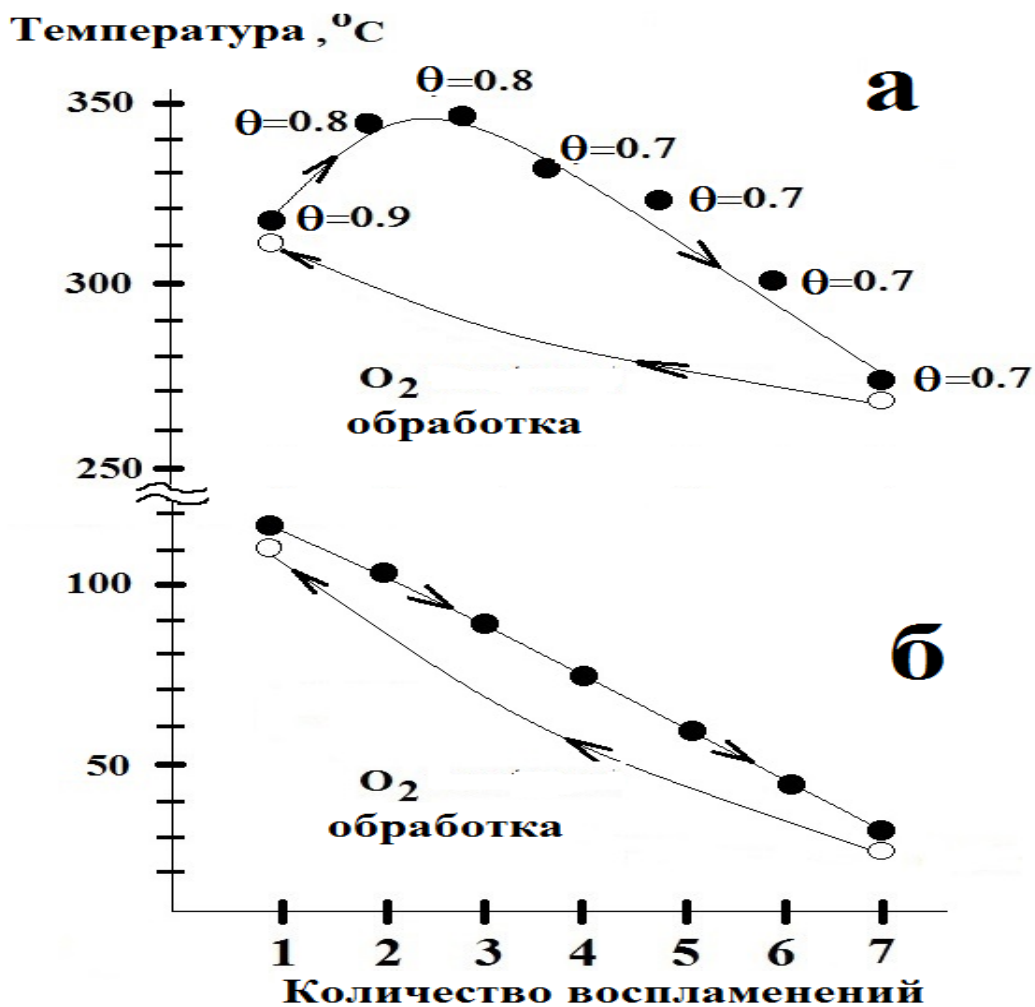


Рис.2.4. Зависимость воспламеняемости смесей

а) 30% CH<sub>4</sub> + 70% H<sub>2</sub> + воздух,  $\theta = 0.7-0.9$ ;

б) 30% C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> + 70% H<sub>2</sub> + воздух  $\theta = 1$ , от количества последовательных

воспламенений.  $P = 1.75$  атм. Заполненные кружки – воспламенение, пустые кружки – воспламенения нет.

Это означает, что предел воспламенения над палладием определяется также особенностями кинетического механизма окисления углеводорода. Температуры на пределе воспламенения для этих смесей при общем давлении 1,75 атм представлены в Таблице 1.

Таблица 1

Пределы воспламенения для смесей 70% H<sub>2</sub> + 30% (C<sub>2</sub>, C<sub>4</sub>-C<sub>6</sub>) при 1.75 атм

Горючее	30% C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> +70% H <sub>2</sub>	30% C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> +70% H <sub>2</sub>	30% C <sub>5</sub> H <sub>12</sub> +70% H <sub>2</sub>	30% C <sub>6</sub> H <sub>14</sub> +70% H <sub>2</sub> $\theta = 1.2$

	$\theta = 0.6$	$\theta = 1.1$	$\theta = 1.2$	
Температура на нижнем пределе каталитического воспламенения, °С	20	28	24	36

Для оценки эффективной энергии активации брутто-реакции для смесей, которые не проявляют особенностей, связанных с обратимыми изменениями активности катализатора, были получены температурные зависимости периодов задержки воспламенения. Экспериментальные зависимости периодов задержки воспламенения от температуры в координатах Аррениуса для воспламенения смесей 30% ( $C_2H_6$ ,  $C_4H_{10}$ ,  $C_5H_{12}$ ,  $C_6H_{14}$ ) + 70%  $H_2$  + воздух представлены на Рис. 2.5. Как видно из Рис. 2.5, эти зависимости могут быть аппроксимированы прямой линией (коэффициент корреляции 0.98). Данные были обработаны с использованием пакета программ Statistica 9 (Statsoft). Полученное из Рис. 2.5 экспериментальное значение эффективной энергии активации брутто-процессов составляет  $E = 2.4 \pm 1$  ккал/моль, которое характерно для поверхностного процесса [25].

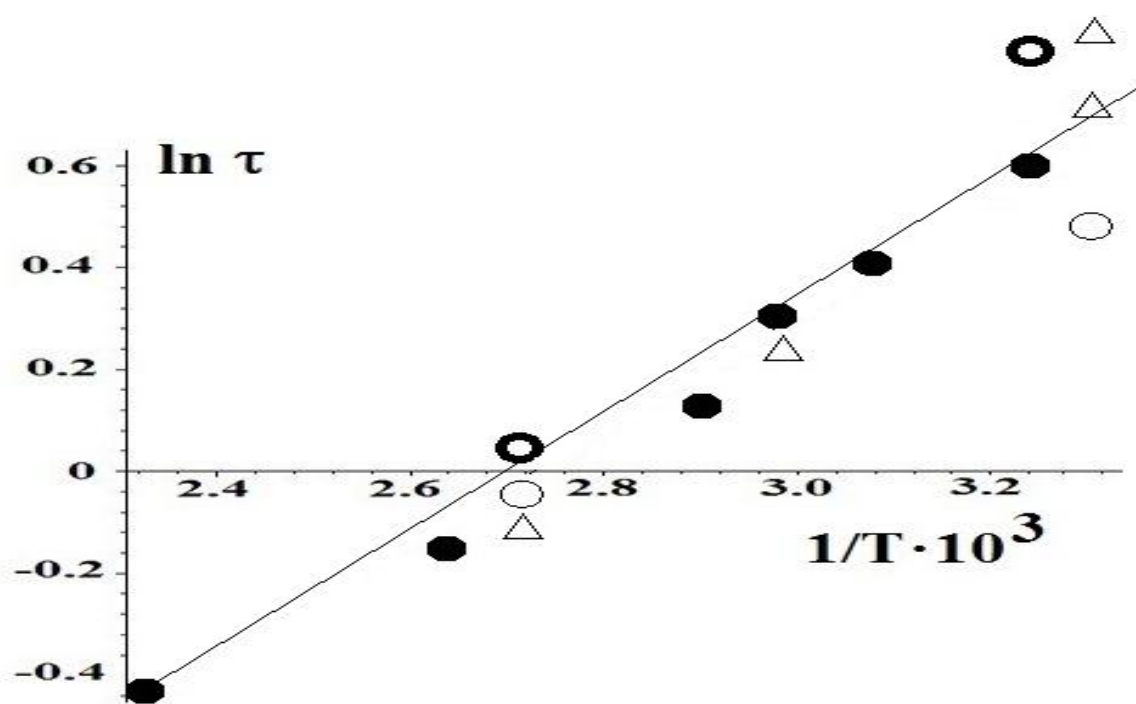


Рис. 2.5. Экспериментальные зависимости периодов задержки воспламенения от температуры в координатах Аррениуса при  $P=1.75$ .

Сплошные кружки - 30%  $C_2H_6$  + 70%  $H_2$  + воздух,  $\theta = 0.6$ ;

Пустые кружки - 30%  $C_4H_{10}$  + 70%  $H_2$  + воздух,  $\theta = 1.1$ ;

Треугольники - 30%  $C_5H_{12}$  + 70%  $H_2$  + воздух,  $\theta = 1.2$ ;

Жирный кружок - 30%  $C_6H_{14}$  + 70%  $H_2$  + воздух,  $\theta = 1.2$ .

Это значение очень близко к величине, полученной в предыдущем параграфе из зависимости содержания  $H_2$  в смесях  $H_2$  – воздух и  $H_2$  +  $CH_4$  + воздух от температуры ( $3.5 \pm 1$  ккал/моль). Отсюда можно прийти к заключению, что температурная зависимость для смесей 30% ( $C_2, C_4, C_5, C_6$ ) + 70%  $H_2$  + воздух определяется только содержанием  $H_2$  в смеси, как это показано для смеси  $H_2$  – воздух и  $H_2$  –  $CH_4$  – воздух в [41]. Это может означать, что полученные оценки эффективной энергии активации относятся к одному и тому же процессу, вероятно, разветвления или продолжения цепей [41]. Это означает, что реакция развития цепей имеет гетерогенную природу. Кроме того, самая низкая температура предела воспламенения смеси водород – воздух на поверхности палладия составляет  $\sim 70^0$  С для смеси 40%  $H_2$  + 60% воздух. Поскольку температура предела воспламенения для смесей 70% водород + 30% углеводород ( $C_2$ - $C_6$ ) + воздух на  $\sim 40^0$  ниже (см. Таблицу 1), то это указывает на важную роль реакций с участием молекул углеводорода на поверхности палладия.

На Рис. 2.6 приведены результаты покадровой обработки киносъёмки инициированного Pd воспламенения смеси 70%  $H_2$  + 30%  $C_3H_8$  + воздух ( $\theta = 1$ ,  $P_0 = 1.73$  атм). Из Рис. 2.6 видно, что при инициировании Pd проволокой до касания пламенем стенок реактора (кадры 10 – 19) происходит пространственно неоднородное горение горючей смеси, затем при касании пламенем задней стенки реактора (которая находится ближе к Pd спирали), происходит резкое возрастание интенсивности горения (кадры 23-26). Видно, что после завершения процесса горения в объёме продолжается догорание горючей смеси на палладиевой спирали.

Была сделана попытка установить природу этого свечения гиперспектральным методом. На Рис. 2.7 а,б,в приведены оптические и ИК спектры излучения смеси 60%  $H_2$  + 40%  $C_3H_8$  + воздух ( $\theta = 1$ ), зарегистрированные вдоль вертикальной линии по диаметру оптического окна. Это приблизительно соответствует красной линии на Рис. 2.1а.

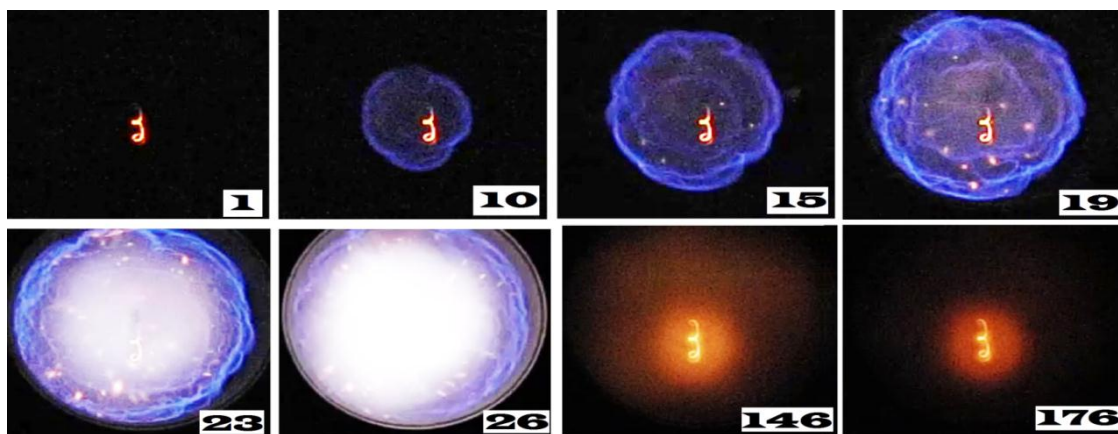
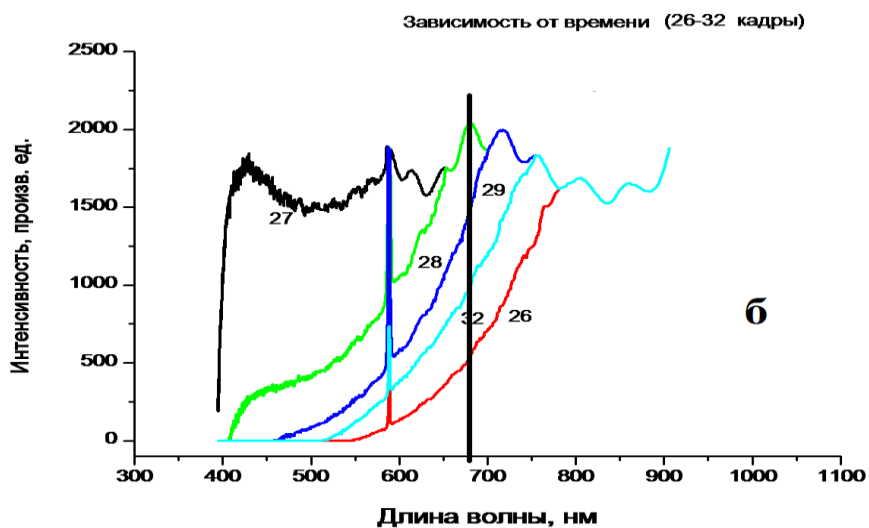
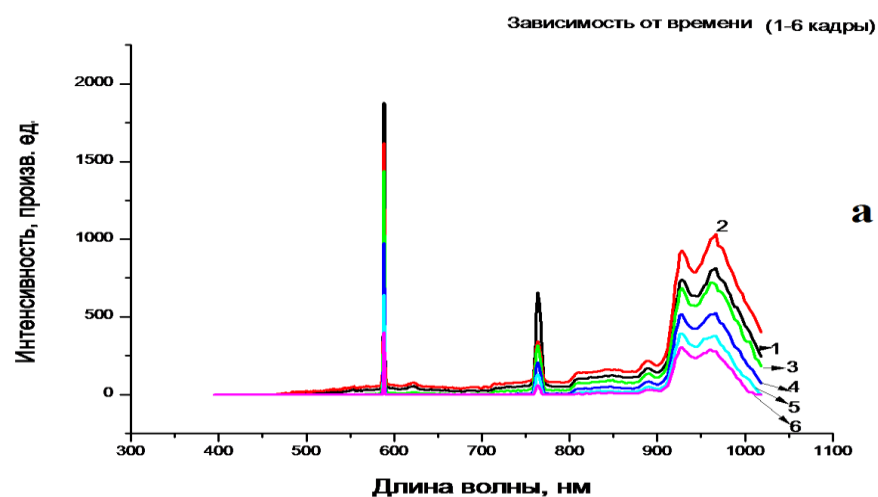


Рис. 2.6. Скоростная регистрация процесса иницирования горения палладиевой спиралью и распространения пламени в смеси 70%  $C_3H_8$  + 30%  $H_2$  + воздух,  $\theta = 1$ ,  $P = 1,75$  атм,  $35$   $^{\circ}C$ ,  $600$   $s^{-1}$ . Цифры на каждом кадре соответствуют последовательному номеру видеоизображения во время воспламенения.



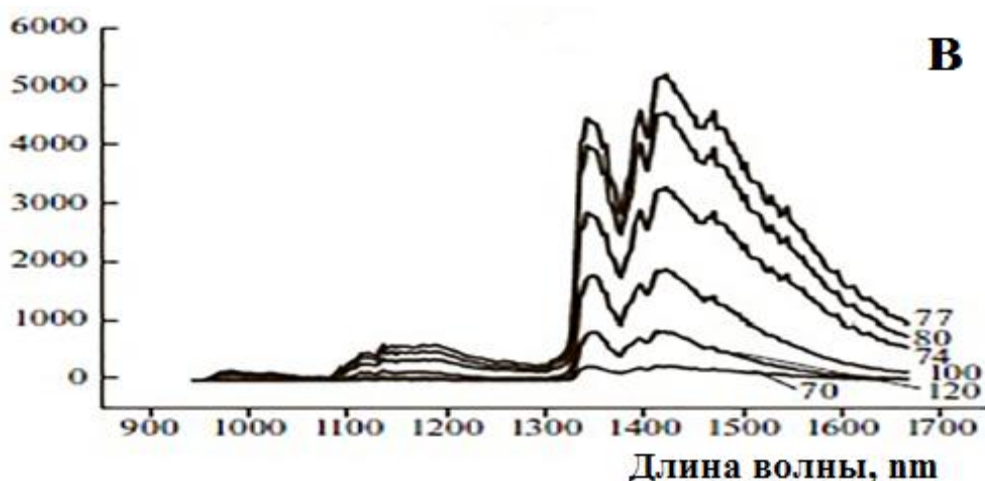


Рис. 2.7. а) Зависимость интенсивности спектров излучения горения смеси 60%  $H_2$  + 40%  $C_3H_8$  + воздух ( $\theta = 1$ ,  $P_0 = 1.9$  атм), гиперспектрометр ВИД-ИКЗ, 70 кадров/с;

б) Зависимость интенсивности спектров излучения горения смеси 60%  $H_2$  + 40%  $C_3H_8$  + воздух от времени ( $\theta = 1$ ,  $P_0 = 1.9$  атм), гиперспектрометр ВИД-ИКЗ, синяя область спектра, 70 кадров/с, чёрная вертикальная линия ограничивает область искажений спектра, находящуюся справа и связанную с резким увеличением чувствительности прибора;

в) - Зависимость интенсивности спектров излучения горения смеси 40%  $H_2$  + воздух от времени, гиперспектрометр БИК, 300 кадров/с. С увеличением номера спектра время растёт.

В спектре Рис. 2.7а наблюдаются интенсивные линии атомов щелочных металлов натрия (581 нм) и калия (755 нм), присущие всем горячим пламёнам [24] и полосы паров воды в интервале 900- 970 нм [27, 28]. В ИК спектре наблюдаются широкие полосы воды между  $\lambda = 1300$  нм и 1600 нм. (Рис. 2.7в). Мы сделали попытку установить особенности возникновения во времени и пространстве активных промежуточных частиц  $CN$  (431 нм [24],) и 590 нм (линия атомов  $Na$ ), чтобы выявить особенности возникновения во времени и пространстве активных промежуточных частиц и развития саморазогрева. Известно, что излучение атомов  $Na$  вызвано их термическим возбуждением [24], которое осуществляется при температуре пламени не ниже 1200  $^{\circ}C$  [45]. Из Рис. 2.7б видно, что в начале процесса (спектр 25) регистрируется синее свечение  $CN$  (спектральная полоса 431 нм не разрешена из-за столкновительного уширения при начальном давлении 1.9 атм [24]), максимум линии  $Na$  регистрируется заметно позже (спектр 27).

Обратим внимание на тот факт, что наблюдаемое разнесение излучения СН и Na во времени согласуется с результатами, полученными в [50] при прохождении метано-воздушного пламени через малое отверстие в плоском препятствии, т.е. при турбулизации газового потока. Из Рис. 2.8 (взятого из [50]) видно, что до препятствия имеет место синее свечение в реакторе, обусловленное излучением радикалов СН, радикалы  $C_2$  в регистрируемых количествах наблюдаются только после первого препятствия. При регистрации излучения распространяющегося пламени с использованием стеклянных светофильтров в области длин волн 435 нм, 520 нм и 590 нм отчётливо видно, что как радикалы  $C_2$  в регистрируемых количествах, так и основное тепловыделение в процессе свечения Na наблюдаются после первого препятствия, т.е. после турбулизации газового потока. Укажем, что ранее [51] нами было экспериментально и теоретически установлено, что при касании пламенем смеси метан-воздух торца цилиндрического реактора имеет место турбулизация фронта горения, вызванная возникновением гидродинамической неустойчивости. Таким образом, наблюдаемое в настоящей работе разнесение полос излучения СН и Na во времени обусловлено возникновением гидродинамической неустойчивости пламени при касании им торца цилиндрического реактора.

Этот результат означает, что использованная методика эксперимента позволяет разделить во времени и пространстве “холодное” и “горячее” пламя в одном эксперименте. Это результат также важен для верификации моделей горения метана. Укажем на повышенную интенсивность полос воды в области 900 - 970 нм по сравнению с интенсивностями линий щелочных металлов, при этом согласно Рис. 2.7а, полосы воды наблюдаются при завершении процесса горения, когда линия натрия уже практически не наблюдается в спектре (Рис.2.7а, спектр 5). Как указано в предыдущем параграфе, это излучение может быть связано с каталитической реакцией окисления недореагировавших водорода и, возможно, пропана на горячей поверхности Pd.

Резюмируем коротко результаты, полученные в этом параграфе.

Экспериментально показано, что температура предела воспламенения ВПКВ над поверхностью палладия при  $P=1.75$  атм, измеренная подходом снизу вверх по температуре, для смесей 30% метан + 70% водород + воздух ( $\theta = 0.9$ ,  $T=317$  °С) и 30% пропан + 70% $H_2$  + воздух ( $\theta = 1$ ,  $T=106$  °С) заметно понижается после последующих воспламенений до  $T=270$  °С для  $H_2 - CH_4$  - воздух и до  $T = 32$  °С для смеси  $H_2 - C_3H_8$  - воздух. ВПКВ возвращается к начальному значению после обработки реактора кислородом или воздухом, т.е. имеет место явление гистерезиса. НПКВ смесей 30% ( $C_2$ ,  $C_4$ ,  $C_5$ ,  $C_6$ ) + 70% $H_2$  + воздух ( $\theta = 0.6$ , 1.1, 1.2, 1.2, соответственно) над

поверхностью металлического палладия составляет  $25\div 35$  °С при  $P=1.75$ ; эффект гистерезиса отсутствует. Обнаружено, что бедная смесь  $30\%C_2H_6 + 70\%H_2 +$  воздух ( $\theta = 0.6$ ) имеет самую низкую температуру предела воспламенения:  $24$  °С при  $1$  атм. Оценка эффективной энергии активации воспламенения смесей над Pd составляет  $\sim 2.4 \pm 1$  ккал/моль, которая характерна для поверхностного процесса. Показано, что использование Pd позволяет воспламенять горючие  $30\%$  углеводород +  $70\%$   $H_2$  в воздухе при  $1 \div 2$  атм при начальной комнатной температуре без использования внешних источников энергии. Установлено, что обнаруженное в настоящей работе разнесение полос излучения CN и Na во времени при горении смеси  $30\%$  пропан +  $70\%H_2 +$  воздух ( $\theta = 1$ ) обусловлено возникновением гидродинамической неустойчивости пламени при касании им торца цилиндрического реактора.

### **§3. Воспламенение смесей водород-кислород и водород-метан-кислород нагретыми проволочками при низком давлении**

Водород представляет собой перспективный возобновляемый источник энергии для будущего, продукты горения которого не загрязняют окружающую среду. Однако наряду с обеспечением рентабельности водородного топлива (см. выше) должны быть решены вопросы взрывобезопасности производства, транспортировки и хранения водорода. Одной из наибольших опасностей является случайное воспламенение, поскольку водород имеет намного более широкие пределы воспламеняемости, чем обычные топлива [52]. Анализируя риск случайного воспламенения в случае неконтролируемой утечки водорода, как это может произойти во время столкновения транспортных средств или поломки трубопровода, можно уверенно назвать наиболее вероятный источник воспламенения - горячую поверхность. Поэтому важно иметь возможность предсказать и таким образом предотвратить ситуацию, при которой может произойти воспламенение, когда горючая газовая смесь контактирует с горячей поверхностью.

Использование водорода как топлива требует способности предсказуемо осуществить его воспламенение. Проблема с заправкой двигателей искрового воспламенения водородом состоит в том, что смесь водород - воздух, входящая в камеру сгорания, способна воспламениться сразу при контакте с горячей поверхностью, например, впускного клапана. В дизельных двигателях с прямым впрыском топлива проблема предварительного воспламенения не возникает. Однако

водород трудно воспламенить при сжатии, требуется дополнительное устройство инициирования [53]. Поэтому дизайн искрового воспламенения в двигателях должен быть основан на анализе информации о воспламенении активной (каталитической или горячей) поверхностью.

Много экспериментальных работ [54] посвящены исследованию воспламенения водорода горячей поверхностью. Большинство измерений было осуществлено для газовых смесей при атмосферном давлении. Измерения температуры поверхности, требуемой для инициирования воспламенения водорода ( $T_{ign}$ ) в воздухе или кислороде при 1 атм, как правило, находились в интервале от 640 °С [5] к 930 °С [55]. Величина  $T_{ign} \sim 70$  °С наблюдалась для смеси 40% водород - 60% воздух над поверхностью палладия, т.е. при значительном каталитическом эффекте [56, 57, см. § 1]. Следует отметить, что в некоторых работах зависимость  $T_{ign}$  от содержания  $H_2$  практически отсутствует [54, 58], но в других работах, например, [59], эта зависимость наблюдается.

Мы ранее показали, что  $T_{ign}$  при 40 Торр на нагретой палладиевой фольге на  $\sim 100^0$  ниже, чем на нагретой платиновой фольге [31]. Для теплового воспламенения было найдено, что при давлениях до 180 Торр при 288 °С каталитическая активность поверхности палладия выше, чем поверхности Pt [31]. Мы показали в [41], что зависимость  $T_{ign}$  от содержания водорода для смесей  $H_2 - CH_4 -$  воздух при температуре реактора определяется только содержанием  $H_2$  в смеси; таким образом, зависимость  $T_{ign}$  от  $[H_2]$  существует. Результаты всех наших опытов однозначно показывают, что температура горячей поверхности, требуемая для воспламенения, не является только свойством газа, но также зависит от ряда факторов, таких как состав смеси и давление, природа и состояние поверхности, определяемое предысторией поверхности, и т.д.

Этот параграф посвящен установлению закономерностей воспламенения смесей водород – кислород и водород - метан - кислород при низких давлениях нагретыми проволоками Pd, Pt, нихрома и кантала (фехраля), с целью установления зависимости температуры воспламенения от концентрации топлива, оценки вклада каталитических свойств использованных материалов и выявления особенностей кинетического механизма при катализе.

### **Экспериментальная часть**

Эксперименты проводили со стехиометрическими газовыми смесями  $2H_2+O_2$ ,  $(20\% H_2 + 80\% CH_4)_{стехиом} + O_2$ ,  $(40\% H_2 + 60\% CH_4)_{стехиом} + O_2$ ,  $(50\% H_2 + 50\%$

$\text{CH}_4$ )<sub>стехиом</sub> +  $\text{O}_2$ , (60%  $\text{H}_2$  + 40%  $\text{CH}_4$ )<sub>стехиом</sub> +  $\text{O}_2$ , (80%  $\text{H}_2$  + 20%  $\text{CH}_4$ )<sub>стехиом</sub> +  $\text{O}_2$ . В ряде экспериментов  $\text{CH}_4$  заменяли азотом  $\text{N}_2$ . Реактор представлял собой кварцевый цилиндр 12 см высотой и 8 см в диаметре, снабжённый сменным окном CsI на образующей цилиндра, входными отверстиями для напуска газа, откачки и электродов, на которых располагали поджигающую проволоку (Рис. 3.1). Кварцевый реактор использовали для изучения инициированного воспламенения, которое осуществляли при нагревании полированных проволок Pd, Pt, нихрома и кантала (0.3 мм в диаметре и 80 мм длиной). Оптическое окно CsI (40 мм в диаметре и 5 мм толщиной) выдерживало только 5-6 воспламенений при начальном давлении 40 Торр, после этого его заменяли новым. Инфракрасную камеру Flir 60 (60 кадров/с, 320 x 240 pix, интервал чувствительности 8 – 14  $\mu\text{m}$ ) использовали для определения  $T_{\text{ign}}$  проволочек во время воспламенения. Видеозапись включали в произвольный момент перед инициированием.

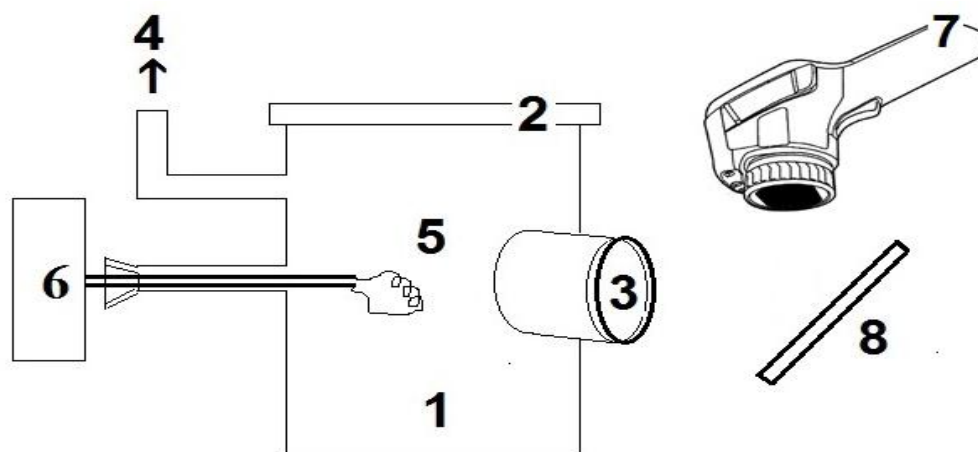


Рис. 3.1. Экспериментальная установка для исследования инициированного воспламенения. 1 - кварцевый цилиндр 12 см высотой и 8 см в диаметре, 2-кварцевая вакуумная крышка, 3 - окно CsI, 4 – к насосу, 5 - Pt или Pd спираль, 6 –нагреватель, 7 – ИК камера Flir 60, 8 – поворотное зеркало.

Видеофайл сохраняли в памяти компьютера, затем выполняли его покадровую обработку. Откачанный реактор заполняли газовой смесью из буферного объема до необходимого давления. Проволоки быстро нагревали, чтобы инициировать воспламенение газовой смеси. Перед каждым опытом реактор откачивали до  $10^{-2}$  Торр. Общее давление в реакторе контролировали вакуумметром ВИТ-2, давление в буферном объеме регистрировали образцовым манометром. Использовали химически чистые газы, 99,99% Pt и 98,5% Pd, коммерческие нихром и кантал (фехраль).

Были измерены температуры воспламенения исследуемых смесей нагретыми проволоками. Предварительно было показано, что замена метана на азот не оказывает значимого влияния на величину  $T_{ign}$  в согласии с [21]. Типичные результаты ИК видеосъемки при общем начальном давлении 40 Торр представлены на Рис.3.2. Укажем, что индикация температуры камерой Flir 60 несколько отстаёт во времени из-за инерционности датчика температуры; поэтому, максимальная температура  $T_{exp} = 306$  °С (показана в левом верхнем углу каждого кадра) на 3-м и 4-м кадрах Рис.3.2 соответствует температуре проволоки непосредственно перед воспламенением. Температура на 5-м кадре ( $T_{exp} = 380$  °С) соответствует температуре проволоки, нагретой пламенем. Это значение температуры занижено, поскольку воспламенение протекает быстро, однако температуру в пероде задержки воспламенения можно измерять точно и воспроизводимо. Коэффициент излучения, установленный на приборе, в этих экспериментах был 0.95 (близкий к абсолютно черному телу).

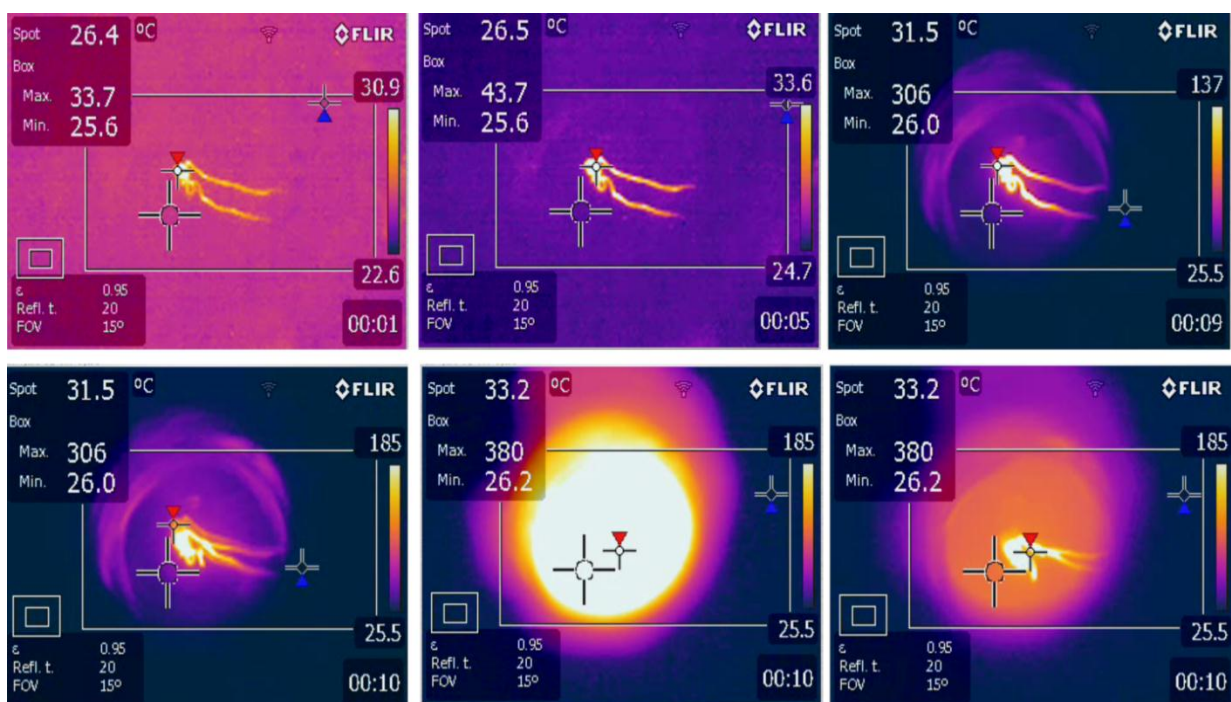


Рис.3.2. ИК - киносъемка инициированного воспламенения нагретой Pd проволокой. 60 кадров/с,  $T_0 = 20$  °С. Смесь (60%  $H_2$  - 40% метан) стехиом – кислород.  $P_0 = 40$  Торр. Время в с дано снизу справа на каждом кадре. Красный треугольник показывает максимальную температуру в прямоугольнике, синий треугольник показывает минимальную температуру в прямоугольнике, крест указывает на температуру в точке. Коэффициент излучения установлен равным 0.95 (нижний левый угол кадра).

Рекомендуемым коэффициентом излучения в диапазоне 8-14 мм для полированной палладиевой проволоки является  $\varepsilon \sim 0.07$  (<http://www.zaoeuromix.ru/>) и  $\varepsilon \sim 0.07-0.1$  (<http://www.thermalinfo.ru/>) для Pt проволоки. Было принято значение  $\varepsilon \sim 0.1$  для Pt и Pd проволок,  $\varepsilon \sim 0.1$  для кантала и  $\varepsilon \sim 0.15$  для нихромовой проволоки (<http://www.thermalinfo.ru/>). Истинная температура воспламенения на проволочке непосредственно перед взрывом при 40 Торр может быть оценена из закона Стефана-Больцмана:  $0.95 T_{exp}^4 \approx 0.07 \varepsilon T_{ign}^4$ . Результаты приведены на Рис.3.3. Как видно из Рисунка, зависимость  $T_{ign}$  от  $[H_2]$  имеет место; Pd показывает самую высокую каталитическую активность (значения  $T_{ign}$  являются наиболее низкими) в соответствии с [31].

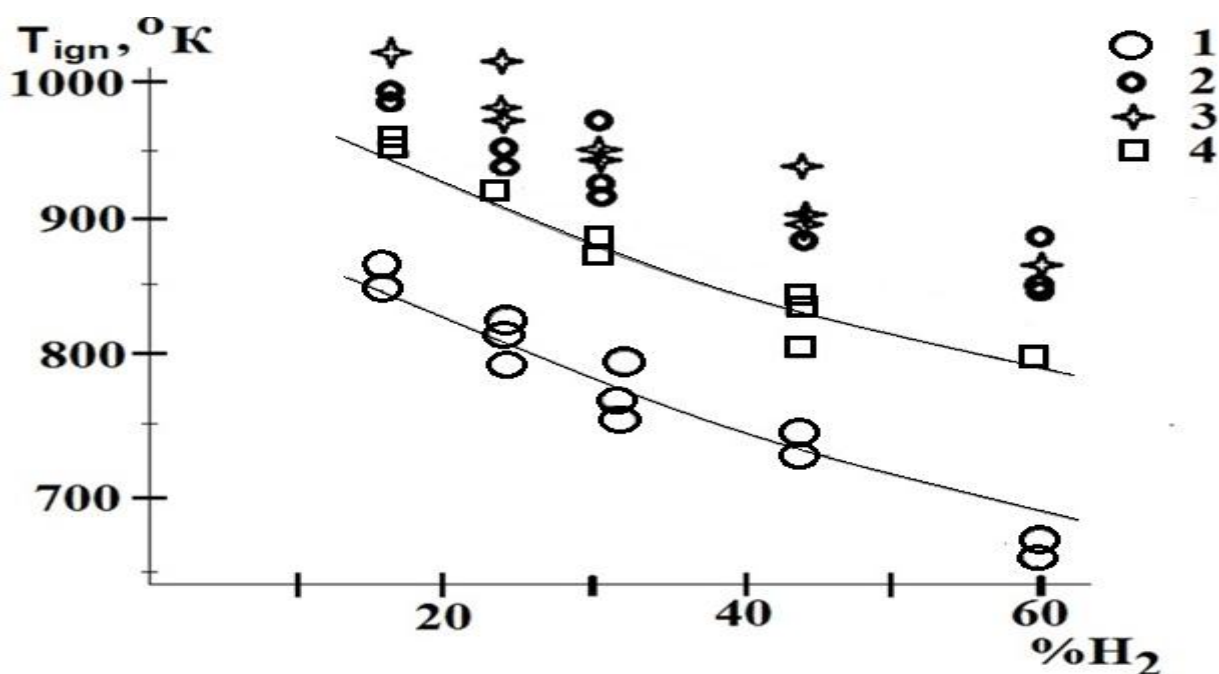
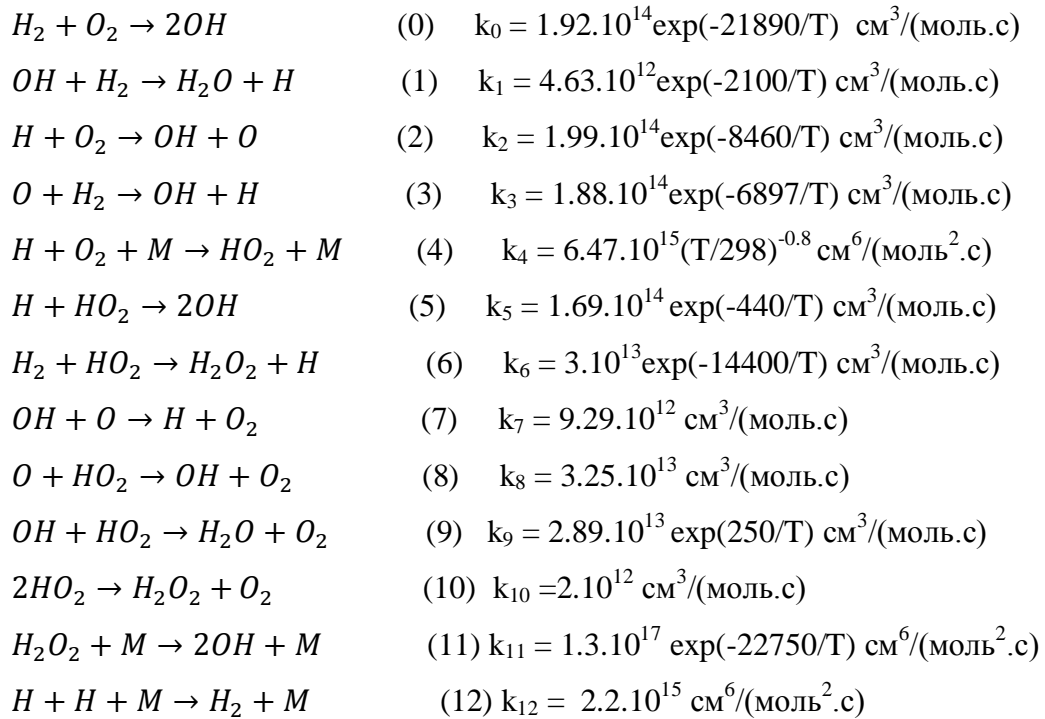


Рис. 14. Экспериментальные зависимости  $T_{ign}$  на проволочках от содержания  $H_2$  в смеси, 1 – Pd, 2 – Pt, 3 – нихром. 4 – кантал, 5 – крестики – вычисления с величинами  $k_{0cat} = 4 \cdot 10^{12} \exp(-3500/T) \text{ см}^3/(\text{моль/с})$  для инициирования нагретой поверхностью Pd (нижняя кривая), и  $k_{0cat} = 2 \cdot 10^{15} \exp(-5000/T) \text{ см}^3/(\text{моль/с})$  для Pt (верхняя кривая).

Цель численного расчёта состояла в том, чтобы определить предельные условия воспламенения по температуре в зависимости от содержания  $H_2$  в горючей смеси при температуре стенок 300 К. Модель отражает экспериментальный факт, заключающийся в том, что на начальных стадиях процесса горения развитие первичного очага разогрева приводит к распространению фронта пламени [42] со скоростью  $U$ .

Была также учтена поверхностная реакция инициирования цепи (генерация активных центров горения), а также особенности механизма разветвленно-цепного окисления водорода. Редуцированный кинетический механизм окисления водорода в районе верхнего предела воспламенения может быть представлен следующим образом [42]:



Была исследована двумерная плоская задача. Характерные масштабы процесса были выбраны следующим образом:  $t_0 = (k_1^0 [H_2]_0)^{-1}$ ,  $x_0 = (D_3/k_1^0 [H_2]_0)^{1/2}$ ,  $U_0 = x_0/t_0 = (D_3 k_1^0 [H_2]_0)^{1/2}$  (масштабы времени, длины и скорости соответственно,  $D_3$  – коэффициент диффузии  $H_2$ ). Безразмерные переменные и параметры определяли следующим образом:  $\tau = t/t_0$ ,  $\xi = x/x_0$ ,  $\eta = y/y_0$ ,  $\varpi = u/y_0$ ,  $Y_i = [\text{концентрация } i\text{-го компонента}]/[H_2]_0$ ,  $\delta_i = D_i/D_3$  ( $D_i$  – коэффициент диффузии  $i$ -го компонента). Скорость и координаты распространяющегося фронта пламени определяли через  $D_3$ :  $\varpi = U(D_3 k_1^0 [H_2]_0)^{-1/2}$ ,  $\xi = x/(D_3 k_1^0 [H_2]_0)^{-1/2}$ ,  $\eta = y/(D_3 k_1^0 [H_2]_0)^{1/2}$ ,  $\eta = y/(D_3 k_1^0 [H_2]_0)^{-1/2}$ , здесь  $U$ ,  $x$  и  $y$  – соответствующие размерные величины,  $k_1^0$  – предэкспоненциальный фактор реакции (1). Коэффициенты диффузии ( $D_i/D_3$ ,  $i=0-6$ )  $\delta_0, \delta_1, \delta_2, \delta_3 = 1, \delta_4, \delta_5, \delta_6$  в водород-кислородной смеси относятся к  $OH, O, H, H_2, O_2, HO_2, H_2O_2$  соответственно. Система уравнений для приведённого выше механизма реакции принимает форму ( $m, n = 0 \div 6$  относятся к реагирующим частицам  $OH, O, H, H_2, O_2, HO_2, H_2O_2$  соответственно):

$$\begin{aligned}
 \frac{\partial Y_i}{\partial \tau} &= \delta_i \left( \frac{\partial^2 Y_i}{\partial \xi^2} + \frac{\partial^2 Y_i}{\partial \eta^2} \right) + \sum_{m \neq i, n} k_n Y_m Y_n + \sum_{m=i, n} k_n Y_m Y_n \\
 \frac{\partial T}{\partial \tau} &= \delta_7 \left( \frac{\partial^2 T}{\partial \xi^2} + \frac{\partial^2 T}{\partial \eta^2} \right) + 1/(\rho C_p) \sum_{m, n} Q_n k_n Y_m Y_n \quad (I)
 \end{aligned}$$

Скорость тепловыделения в звене реакционной цепи [42] задаётся последним уравнением системы (I). Здесь  $C_p$  – средняя удельная теплоемкость при постоянном давлении,  $\delta_7 \approx \delta_3$  - температуропроводность для околостехиометрических смесей и  $\delta_7 \approx \delta_4$  для бедных смесей [42],  $T$  – температура (К),  $\rho$  - плотность смеси г/см<sup>3</sup>, взятая из [60]. Удельные теплоемкости  $Q_i$  и коэффициенты диффузии были взяты из [42].  $f$  - мольная доля начального компонента.

Уравнение реакция – диффузия для атомов O как пример приведено ниже:

$$\frac{\partial Y_1}{\partial \tau} = \delta_1 \left( \frac{\partial^2 Y_1}{\partial \xi^2} + \frac{\partial^2 Y_1}{\partial \eta^2} \right) + k_2 Y_2 Y_4 - k_3 Y_1 Y_3 - k_7 Y_0 Y_1 - k_8 Y_1 Y_5$$

Решения системы (I) удовлетворяют следующим граничным условиям для распространения пламени справа налево ( $L$  - безразмерное расстояние между осью реактора и стенкой реактора, на оси заданы условия симметрии):

$$\begin{aligned} Y_i(\xi, \eta) \rightarrow 0 \quad (i \neq 3, 4), \quad T(\xi, \eta) \rightarrow 300\text{K}, \quad \xi \rightarrow \pm \infty, \quad Y_3(\xi, \eta) \rightarrow f_{H_2}, \quad Y_4(\xi, \eta) \rightarrow f_{O_2} \\ \xi \rightarrow -\infty; \quad \partial Y_3(\xi, \eta) / \partial \eta \rightarrow 0, \quad \partial Y_4(\xi, \eta) / \partial \eta \rightarrow 0 \\ \xi \rightarrow \infty; \quad (\partial Y_i(\xi, \eta) / \partial \eta)_L \rightarrow 0, \quad T(\xi, L) = 300\text{K} \end{aligned}$$

При решении системы (I) начальные фронты исходных компонентов  $Y_3$  [ $H_2$ ] и  $Y_4$  [ $O_2$ ] по координате в нулевой момент времени определяли согласно составу смеси. Для численного решения использовалась конечно-разностная аппроксимация системы (I) на равномерной сетке декартовых координат. Двухшаговая неявная схема обеспечивала второй порядок аппроксимации системы (I) по пространственной и временной переменным [61]. Распределение исходных компонентов в сечениях, параллельных центральной плоскости канала, аппроксимировали следующим образом  $Y_3 = \frac{1}{2} - 1/\pi(\arctg(\xi+\eta))$ ,  $Y_4 = \frac{1}{2} - 1/\pi(\arctg(\xi+\eta))$ , начальный фронт температуры был определен как  $T = T_{ign} \left( \frac{\exp(\xi+\eta)^2}{50} \right)$  [42], где  $T_{ign}$  - априорная (пробная) оценка. Эти начальные фронты соответствуют по существу инициированию распространения пламени внешним источником. Выбранный фронт температуры не влиял на значения стационарной скорости распространения пламени. В расчетах использовали 500 точек разбиения по координате  $\xi$  и 70÷350 точек разбиения по координате  $\eta$ . Аппроксимация оператора Лапласа осуществлялась по схеме "крест". Также с точностью второго порядка аппроксимировали граничные условия на стенке и плоскости симметрии реактора, при этом частные производные по времени аппроксимировали

односторонними разностями, обеспечивающими точность первого порядка. В расчетах использовали такие величины шагов по пространственной и временной координатам, которые не изменяли решение исходной задачи при дальнейшем уменьшении шага. Интегрирование выполняли по явной схеме с использованием процедуры “предиктор-корректор”. Изменение распределения концентраций и температуры изображалось на экране дисплея, что позволяло контролировать расчетные параметры в течение счета и определять время его окончания в диалоговом режиме. В ходе интегрирования либо достигался режим распространения всех фронтов концентраций  $Y_i$  с одинаковой скоростью, либо процесс химического превращения затухал. Считалось, что режим бегущей волны реакции достигнут, когда среднее значение скорости не изменялось на расстоянии 100 характерных размеров фронта пламени. Это среднее значение определяли как расстояние на центральной “плоскости” канала, на котором безразмерная концентрация атомов водорода уменьшалась в  $e$  раз ( $e = 2.71828\dots$ ). При необходимости проводить длительные вычисления (вблизи пределов распространения пламени) использовали следующую процедуру. Поскольку бегущая волна при используемых в расчетах значениях определяющих параметров занимала не более 50 узлов сетки, то при приближении волны к левой границе расчетной области, когда все изменения концентраций и температуры происходили в 100 левых узлах сетки (справа были только нулевые значения), значения  $Y_i$  из левой половины сетки переносили в правую половину и продолжали расчет. Достоверность такого метода проведения расчетов была количественно проверена в [62].

Очевидно, чтобы обеспечить воспламенение, должен произойти цикл реакций, в котором происходит разветвление (увеличение числа активных центров) [63]. Чтобы понизить  $T_{ign}$ , а именно предел воспламенения, скорость разветвления должна возрасти [63], например, за счет реализации дополнительной реакции разветвления. В условиях нашего эксперимента этим шагом может быть реакция (5), в которой относительно малоактивный радикал  $HO_2$  превращается в активный радикал  $OH$ , т.е. происходит разветвление, дополнительное к реакции (2). Как показано в [63], учёт реакции (5), позволяет объяснить расширение области воспламенения в присутствии атомов  $H$ , генерируемых внешним источником. В нашем случае источник атомов - реакция (0) инициирования цепи, потому что  $k_0(a, E)$  увеличивается в присутствии горячего катализатора, эта скорость определяется ниже как  $k_{0\ cat}$  ( $a$  -предэкспонент,  $E$  - энергия активации). Чем выше каталитическая активность металла, тем больше величина  $k_{0\ cat}$ . Численный эксперимент состоял в том, что величину  $k_{0\ cat} \gg k_0$  для всех экспериментальных точек каждой кривой на Рис. 3.3 разыскивали посредством парного

линейного регрессионного анализа [64] с параметрами  $a$  и  $E$ , так, чтобы расчетная кривая была ближе всего к экспериментальной. Экспериментальные точки на каждой кривой были средними экспериментальных значений температуры, выше которых горение произошло, а ниже которых горения не было. Расчетные профили химической температуры компонентов и скорости пламени  $U$  для одной из экспериментальных точек приведены на Рис. 3.4.

На Рис. 3.4 оттенок зелёного цвета определяет пространственное распределение концентраций  $Y_i$ , при этом границы между оттенками являются изоконцентрационными (для распределения температуры – изотермами), более темный цвет соответствует большему значению концентрации (температуры) в пределах изменения между изоконцентрационными линиями (изотермами). Промежуток между соседними изоконцентрационными (изотермическими) линиями соответствует изменению концентрации (температуры) на 30%. На каждом из приведенных двумерных распределений верх “кадра” является стенкой канала, а низ “кадра” – центральной плоскостью. Результаты вычислений приведены на Рис. 3.3 (крестики).

Как видно из Рис. 3.3, учёт элементарной реакции  $H + HO_2 \rightarrow 2OH$  (5) позволяет дать объяснение экспериментально обнаруженной зависимости  $T_{ign}$  от концентрации  $H_2$  и получить удовлетворительное согласие с экспериментальными данными при величинах  $k_{0\ cat}$  ( $a$ ,  $E$ ) для каталитических материалов:  $k_{0\ cat} = 4 \cdot 10^{12} \exp(-3500/T) \text{ см}^3/(\text{моль} \cdot \text{с})$  для палладия и  $k_{0\ cat} = 2 \cdot 10^{15} \exp(-5000/T) \text{ см}^3/(\text{моль} \cdot \text{с})$  для платины.

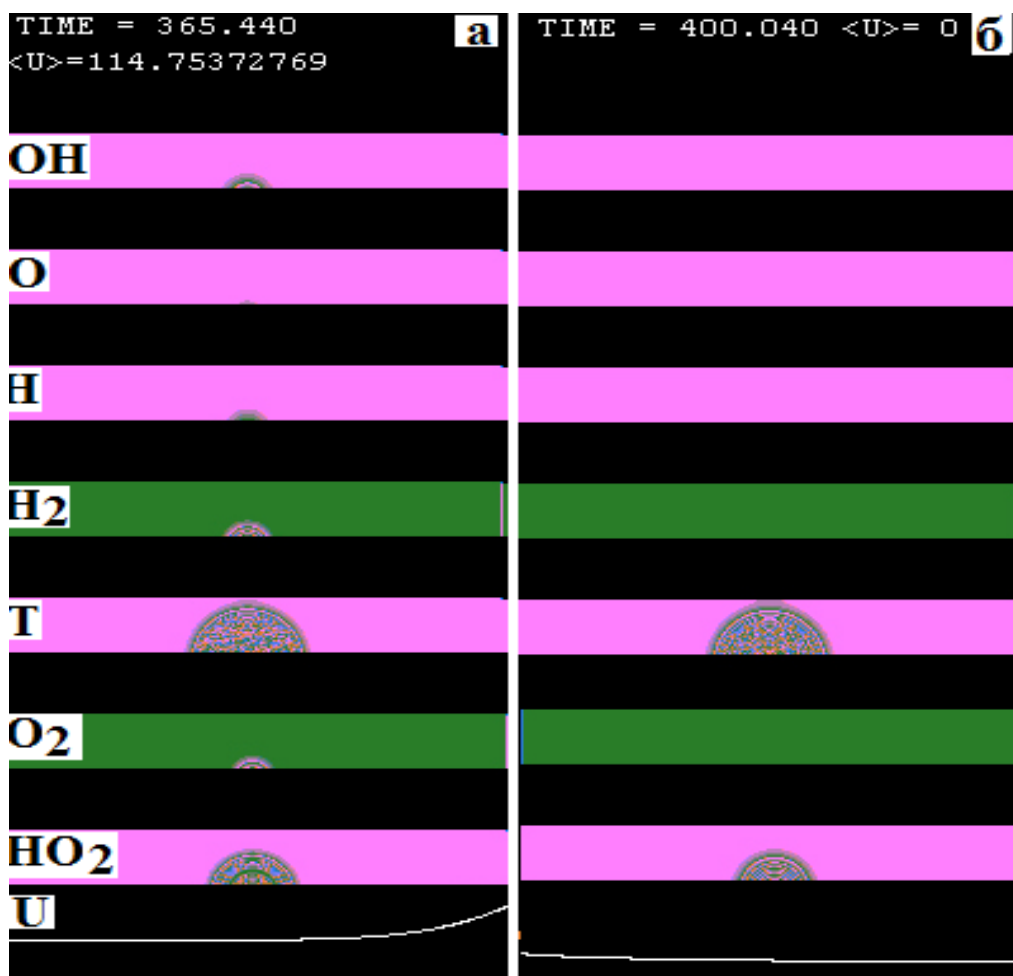


Рис. 3.4. Расчетные профили химических компонентов и температуры в заданный момент времени (когда ясно, началась реакция или нет) выше (а) и ниже (б)  $T_{\text{ign}}$ . Верх каждого кадра - стенка реактора; низ - ось реактора. Фронт пламени перемещается из центра в обе стороны.  $P = 40$  Торр, температура стенки - 300 К. а) Начальная  $T = 680$  К, воспламенение имеет место; б) Начальная  $T = 670$  К, воспламенения нет.  $U$  – скорость пламени, произвольные единицы.

Отметим, что величина энергии активации брутто-процесса для горячей поверхности палладия ( $\sim 7$  ккал/моль) выше, чем для холодной поверхности палладия (2.4 ккал/моль), а для горячей поверхности платины ( $\sim 10$  ккал/моль), наоборот, ниже, чем для холодной поверхности платины ( $19 \pm 4$  ккал/моль), что может быть обусловлено как использованием редуцированного механизма горения водорода, так и погрешностями при измерении температуры. Установление природы этого расхождения требует дальнейшего исследования.

#### **§4. Влияние благородных металлов на термоакустические колебания и границы области отрицательного температурного коэффициента при горении смесей н-пентан-воздух**

Предыдущий параграф был посвящен каталитическому воспламенению водорода, окисление которого рассматривается в качестве модельного процесса. Механизм воспламенения углеводородов включает в себя значительно большее число элементарных стадий, константы скорости многих из них не были экспериментально измерены. Большая сложность механизма окисления углеводородов обуславливает ряд специфических явлений, которые наблюдаются при их горении.

Изучение процесса воспламенения углеводородов имеет очевидную важность, но полной ясности в отношении загадочных явлений, присущих этому процессу, до сих пор не внесено. К ним относятся стадийное воспламенение и отрицательный температурный коэффициент (ОТК), наблюдаемые при сравнительно низких температурах. ОТК - это увеличение времени задержки термического воспламенения с повышением температуры реактора в определенном интервале температур. Это вызывает нежелательные явления в двигателях внутреннего сгорания [65, 66]. Нет единого мнения о подробных механизмах окисления углеводородов в этом температурном диапазоне, а также о природе явления ОТК. Как известно, слой платины на поверхности реактора оказывает стимулирующее действие на реакции окисления водорода и углеводородов [67], что обусловлено гетерогенным развитием реакционных цепей [68]. Возникновение этих гетерогенных реакций увеличивает вероятность воспламенения газовой смеси на поверхности и заметно влияет на время задержки воспламенения; т.е. состояние поверхности реактора является еще одним фактором, определяющим пространственную картину воспламенения.

Обратим еще раз внимание на то, что проектирование и эксплуатация современных реакторов, таких как газовые турбины или стационарные и мобильные установки для преобразования топлива, требуют надежных кинетических моделей для управления динамикой процессов горения. Явление отрицательного температурного коэффициента приводит к снижению температуры смеси при повышении температуры на входе в камеру сгорания [69-71]. Такое поведение характерно для высших углеводородов [70, 71]; существуют ограниченные данные по окислению метана. В практических условиях работы двигателя характеристики воспламенения углеводородных топлив можно разделить на два класса: топлива с одностадийным самовоспламенением, такие как ароматические соединения с короткой алкильной

цепью и спирты, и топлива с двухстадийным самовоспламенением, такие как парафины, ненасыщенные и циклические углеводороды, причем явление ОТК обычно наблюдается при температуре ниже 850 °К. Когда происходит двухстадийное воспламенение, воспламенение на первой стадии играет существенную роль, поскольку воспламенение на второй стадии зависит от выделения тепла и промежуточных частиц, образующихся на первой стадии. Кроме того, режим отрицательного температурного коэффициента для величин задержки воспламенения охватывает именно тот температурный диапазон, который имеет отношение к детонации двигателя и связанным с ней явлениям горения [72, 73]. Поскольку углеводороды с двухстадийным воспламенением обычно составляют более половины используемых топлив [74], процессы в двигателе, определяемые кинетикой горения, такие как воспламенение от сжатия, также будут происходить в две стадии; за стадией низкотемпературного тепловыделения последует стадия высокотемпературного тепловыделения. Здесь важно отметить, что топлива с двухстадийным воспламенением обладают значительными преимуществами при регулировании горения и расширении рабочего диапазона воспламенения от сжатия [75, 76]. Следовательно, важно разобраться в природе ОТК, чтобы разработать новые стратегии контроля для оптимальной экономии топлива и снижения выбросов загрязняющих веществ. В [77] численно исследовали динамику горения в стратифицированной смеси н-гептан/воздух, и показали, что богатые смеси с расслоением топлива могут демонстрировать детонационные и акустические явления. Одномерное моделирование было выполнено при изучении самовоспламенения и распространения пламени смеси н-гептан/воздух в широком диапазоне температур, включая режим ОТК в условиях повышенного давления. Согласно этому моделированию, устойчивое распространение пламени в перемешанной смеси, на которое влияет химия, определяющая ОТК, демонстрирует двухстадийное поведение, включая как горячие, так и холодные пламена [78]. Таким образом, в силу разнообразия реагирующих систем и условий развития химических реакций в них, определить механизм воспламенения системы крайне сложно.

Например, все кинетические исследования, основанные на измерении времени задержки воспламенения, показывают, что однородное воспламенение смеси при относительно низких температурах является скорее исключением, чем правилом (см., например, [79-82]). Начальный очаг воспламенения возникает на поверхности реактора; в каждом последующем эксперименте при одних и тех же условиях место возникновения начального очага изменяется. Это означает, что иницирование процесса термического воспламенения всегда определяется наличием активных

центров на поверхности, свойства которых определяются как поверхностными дефектами, имеющими избыток свободной энергии, так и их каталитическими свойствами; процесс воспламенения включает стадии разогрева, локального воспламенения и распространения пламени. Основная особенность процесса воспламенения заключается в том, что воспламенение происходит на отдельных участках поверхности при постоянной температуре поверхности реактора. Следовательно, горение происходит на поверхности реактора даже в условиях однородного прогрева газовой смеси.

Следует отметить в этой связи, что воспламенение горючей смеси в нагретом реакторе в вихревом потоке, напротив, является однородным [82]. При этом в присутствии поверхности в виде аэрозоля воспламенение происходит на частицах аэрозоля [81].

Ранее мы провели эксперименты по выявлению факторов, определяющих каталитический эффект поверхности на воспламенение углеводородов [69]. Для этого в нагретый реактор вводили платиновую проволоку диаметром 0.3 мм и длиной 0.5 м. Было показано, что при более высоких температурах вдоль проволоки возникают множественные очаги воспламенения (см. **Введение**). Без проволоки на поверхности реактора при температурах в интервале ОТК образуется только один локальный центр воспламенения.

Осциллограммы давления для воспламенения при одинаковых условиях в отсутствие и в присутствии каталитической поверхности показали следующее. В отсутствие катализатора возникает холодное пламя, сопровождающееся небольшим разогревом (если таковой вообще имеет место), которое быстро превращается в горячее пламя. Очаги воспламенения развиваются очень быстро, что фактически означает начало горячего воспламенения, в то время как стадийное воспламенение и холодное пламя предшествуют стадии горячего воспламенения. Несмотря на то, что кинетика процесса, регистрируемая по давлению, указывает на воспламенение смеси в холоднопламенном режиме, которое проявляется как малый скачок давления, предшествующий основному повышению давления и появляющийся раньше, чем очаг воспламенения, зафиксированный видеокамерой, кадры видеосъемки не показывают наличия холодного пламени.

Специфический эффект, оказываемый введением в реактор каталитической поверхности в виде платиновой проволоки на воспламенение, не ограничивается скоростной съемкой и регистрацией давления. В разных температурных областях эта каталитическая поверхность влияет на воспламенение по-разному, а именно при низкой

температуре каталитическая поверхность не оказывает заметного влияния на время задержки воспламенения, но в температурной области, в которой обычно наблюдается ОТК, наличие этой поверхности полностью устраняет это явление [69]. В этом случае центр катализируемого воспламенения расположен вдоль поверхности проволоки, т.е. он служит источником воспламенения; при более высоких температурах наблюдается несколько центров воспламенения. Поскольку задержка воспламенения в этом случае ведет себя так, как будто нет разницы между холодным пламенем и горячим воспламенением в температурной области, соответствующей ОТК, можно заключить, что каталитическая поверхность устраняет определенную стадию кинетического механизма (стадию ингибирования) после появления холодного пламени. Этот факт, по-видимому, очень важен для выяснения природы промежуточных продуктов реакции, вероятно, вызывающих явление ОТК. Однако остается неясным, каким образом платиновая проволока, локализованная в небольшом объеме реактора, оказывает такое заметное влияние на объемный процесс.

Данный параграф посвящён установлению особенностей влияния благородных металлов (Pt, Pd) на режимы горения в области ОТК.

### Экспериментальная часть

Воспламенение смесей н-пентан-воздух исследовали в статическом реакторе с быстрым напуском смеси (Рис. 4.1). Предварительно смешанная топливно-воздушная смесь поступала из буферной емкости через электромагнитный клапан в реактор, который предварительно откачивали и нагревали до необходимой температуры.

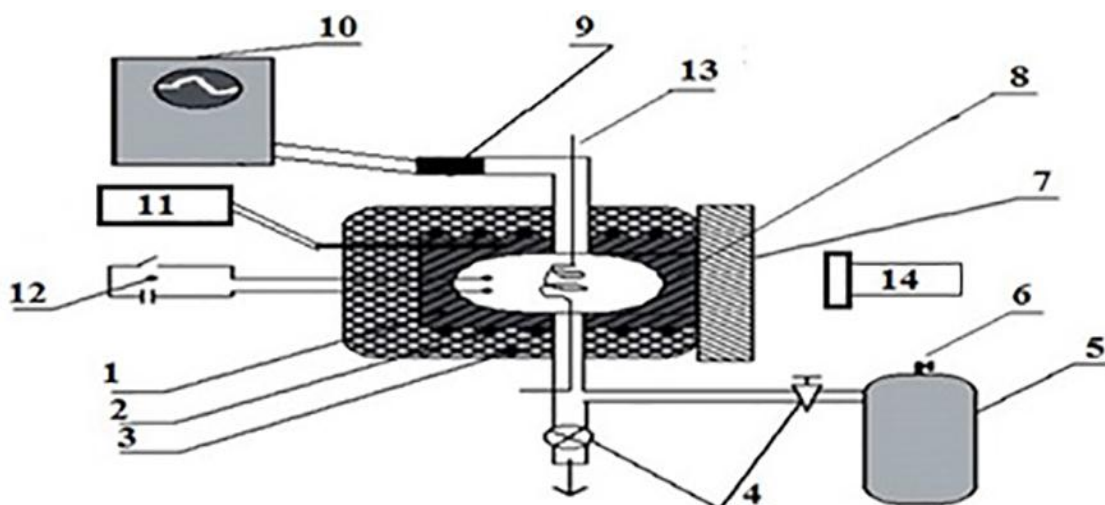


Рис. 4.1.

Принципиальная схема экспериментальной установки: (1) реактор, (2) электронагреватель, (3) теплоизоляция, (4) клапаны, (5) смеситель, (6) предохранительный клапан для снижения давления, (7) съемная крышка, (8) полусферическая вставка, (9) датчик давления, (10) Система сбора данных на базе АЦП, (11) цифровое измерительное устройство для термопары, (12) схема искрового зажигания, (13) проволока из благородного металла, (14) цифровая видеокамера

Реактор из нержавеющей стали, внутренним диаметром 12 см и длиной 25 см, состоял из двух полусферических частей и узкой цилиндрической части между ними. Конструкция нагревателя обеспечивала равномерное распределение температуры в объеме реактора [83], которое контролировали с помощью подвижной термопары, размещенной у внутренней поверхности реактора. В ряде экспериментов проволоки Pt или Pd (диаметром 0.3 мм и длиной 40 см) располагали перпендикулярно оси реактора в его центральной части. Эксперименты проводились со стехиометрическими смесями н-пентан–воздух в диапазоне давлений 2-3 атм. Временная шкала давления регистрировалась пьезоэлектрическим преобразователем Karat-CI (4 кГц), сигнал с которого подавался через АЦП в компьютер. В ряде экспериментов реактор был оснащен оптическим сапфировым окном на одном из торцов (Рис. 4.1). Задержки воспламенения дополнительно определяли с использованием высокоскоростной цветной видеокамеры Casio Exilim F1 Pro (частота кадров  $600\text{ с}^{-1}$ ). Видеофайл сохраняли в памяти компьютера, а затем осуществляли покадровую обработку. Перед каждым экспериментом реактор вакуумировали вакуумным насосом 2НВР-5Д до  $10^{-2}$  Торр. Давление в реакторе измеряли с помощью вакуумметра и стандартного вакуумметра. Для открытия и закрытия газопроводов использовался электромагнитный клапан. Использовали химически чистый н-пентан “Мерк”, 99,9% Pt и 99,85% Pd.

Серии экспериментов всегда начинали с низких температур. При достижении необходимой температуры стенки газовую смесь подавали в реактор через 3 мин. Поверхность реактора соскабливали, если возникала необходимость удалить благородный металл со стенок реактора. Задержки воспламенения измеряли с момента прекращения подачи газа до момента достижения максимального значения давления. Задержки воспламенения определяли также независимо с помощью цветной высокоскоростной видеокамеры Casio Exilim F1 Pro от окончания подачи газа, оцененного по соответствующей кривой давления, до момента появления первичного очага воспламенения на каталитической проволоке [81] с частотой кадров 600 кадров в секунду. Было показано, что времена задержки воспламенения, измеренные как с

использованием максимального давления с помощью датчика давления, так и возникновения хемилюминесценции с помощью цифровой камеры, очень близки друг к другу, поскольку время задержки воспламенения намного больше времени повышения давления, поэтому достаточно идентифицировать момент воспламенения как пиковое давление.

## **Результаты и обсуждение**

Предварительно с помощью прямых измерений температуры в центре реактора (10 см в диаметре и 10 см в длину) тонкими термопарами 25 мкм при атмосферном давлении и 800-980 К было показано, что время прогрева газовой смеси не превышает 0.3 с. Это согласуется с результатами [83], полученными на той же установке; это время намного меньше времени, полученного по уравнению, учитывающему только кондуктивный теплообмен.

Перед экспериментом 3 (Рис. 4.2а) внутренний поверхностный слой реактора толщиной 0.5 мм был механически удален. На Рис. 4.2а сравниваются наборы экспериментальных данных о времени задержки воспламенения для стехиометрической смеси н-пентан–воздух в реакторе в отсутствие и в присутствии каталитической поверхности Pt. Как видно из Рис. 4.2а, в области положительного температурного коэффициента при более низких температурах каталитическая поверхность Pt практически не влияет на время задержки воспламенения, т.е. на процесс воспламенения. Однако в области отрицательного температурного коэффициента роль каталитической поверхности Pt становится очень значительной в согласии с [69]. Однако не весь Pt удаляется из поверхностного слоя после соскабливания. Начальный “свежий” поверхностный слой имеет более длительное время задержки воспламенения, т.е. ОТК на необработанной поверхности наблюдается с более длительным временем задержки, чем на механически очищенной.

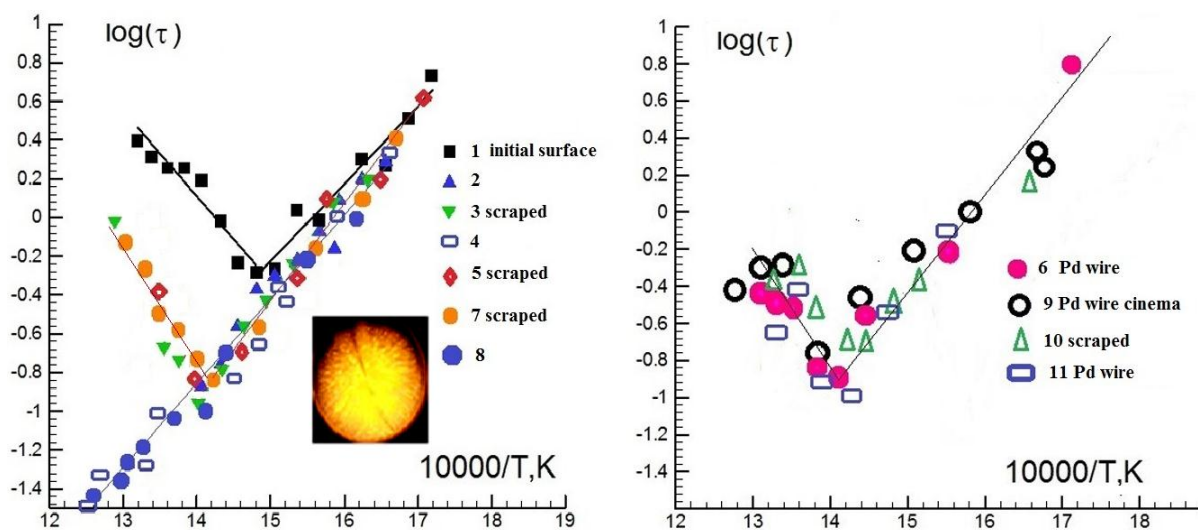


Рис. 4.2

Температурная зависимость времени задержки воспламенения  $\tau$  для стехиометрической смеси н-пентан–воздух при начальном давлении 3 атм. Цифры в обозначениях указывают последовательность экспериментов; а) каталитическая поверхность Pt, б) каталитическая поверхность Pd. Вставка: ячеистый режим горения смеси 40%  $H_2$  + 60% воздух при температуре стенок реактора 316 °С; Проволока Pt помещена в реактор из нержавеющей стали [84].

На Рис. 4.3 показаны типичные осциллограммы давления при зажигании в одних и тех же условиях в отсутствие и в присутствии Pt и Pd. Эти осциллограммы сокращены для того, чтобы увеличить временное разрешение колебаний: напуск газа и большая часть задержки воспламенения не показаны. Следует отметить, что на осциллограммах давления наблюдаются стадии процесса воспламенения при отсутствии каталитической поверхности Pt в реакторе, тогда как при наличии катализатора Pt холодное пламя немедленно переходит в горячее. Время задержки холодного пламени (когда возникает холодное пламя) в наших условиях довольно близко к общим задержкам (разница не превышает 0.15 с при более низких температурах), см. также [69]. Катализируемый Pt первичный центр воспламенения находится на поверхности проволоки, т.е. служит источником воспламенения.

Следует отметить, что эксперименты с Pt и Pd отличаются только материалом проволоки из благородного металла. Процедура и геометрия устройства в экспериментах одинаковы; начальные температуры очень близки друг к другу. Таким образом, воспроизводимо наблюдаемое возникновение или отсутствие химических колебаний обусловлено химической природой катализатора.

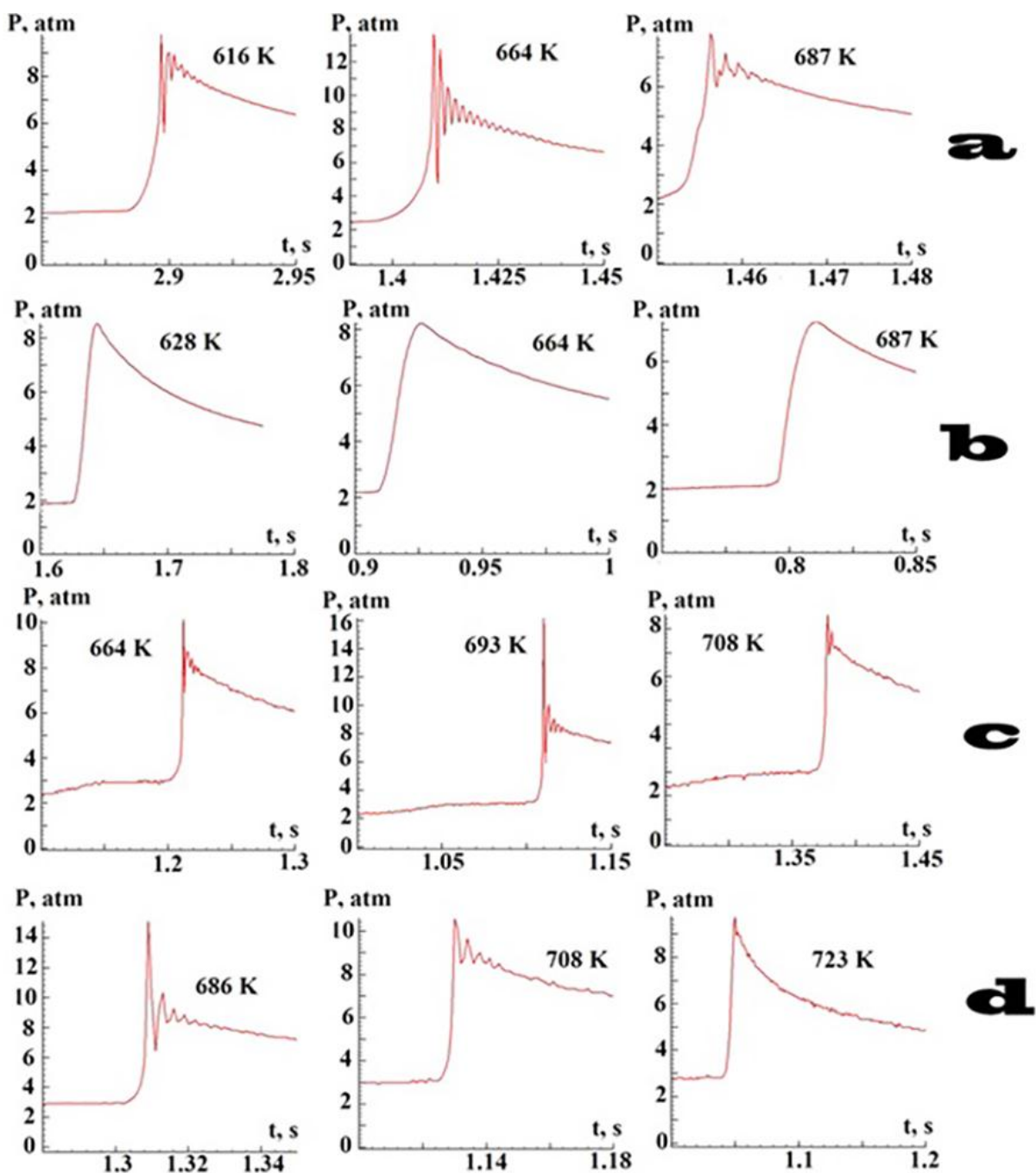


Рис. 4.3

Осциллограммы изменения давления при воспламенении стехиометрических смесей н-пентан–воздух в области ОТК а) при отсутствии каталитической поверхности, б) в присутствии Pt проволоки, в) при отсутствии каталитической поверхности (внутренний поверхностный слой предварительно удалён), г) при наличии проволоки Pd.

Обратим внимание, что процесс воспламенения смесей углеводород–воздух при атмосферном давлении начинается с возникновения начальных очагов на наиболее химически активных участках поверхности, которые инициируют распространение

полусферических фронтов пламени. Локализация очага определяется состоянием поверхности реактора и температурой. Данные факторы определяют геометрию взаимодействия фронтов пламени с акустическими волнами. Это, в свою очередь, влияет на количество и интенсивность колебаний давления, поскольку они возникают с самого момента зарождения пламени в силу обратной связи, вызванной взаимодействием между фронтом пламени как источником тепла и акустическими волнами, многократно проходящими через этот фронт (см., например, [85]). Кроме того, на Рис.4.3а представлены результаты по соскобленной поверхности, но, как видно из Рис. 4.2а, не весь Pt удаляется из поверхностного слоя после механического удаления, поэтому состояния поверхности на Рис. 4.3а и 4.3с несколько отличаются друг от друга.

Поскольку время задержки воспламенения в этом случае ведет себя так, как если бы не было разницы между холодным пламенем и горячим воспламенением в температурной области, соответствующей ОТК [69, 86], можно сделать вывод, что каталитическая поверхность Pt устраняет определенную стадию механизма воспламенения, вероятно, реакцию ингибирования [84], после появления холодного пламени.

Как видно из Рис. 4.3а, горячее воспламенение при отсутствии каталитической поверхности Pt в области ОТК сопровождается термоакустическими колебаниями; их максимальная амплитуда достигается примерно в середине области ОТК по температуре. Как мы отмечали выше, термоакустические колебания возникают с самого момента зарождения пламени. При небольшой длине сферического фронта пламени в начале горения амплитуда термоакустических колебаний также будет довольно мала. В наших условиях процесс развития колебаний может быть разрешен во времени путем повышения частоты и чувствительности датчика давления. На Рис.4.4а показана типичная осциллограмма с повышенной чувствительностью и частотой, доступной для датчика давления, используемого в работе. На рис. 4.4б для сравнения представлена осциллограмма, записанная без усиления. Как видно из Рис. 4.4а, хорошо видно усиление колебаний на участке повышения давления.

Отметим, что этот анализ не входил в задачу данного параграфа, который нацелен на выявление условий, при которых колебания наблюдаются или не наблюдаются.

Частота колебаний составляет около 500 Гц; это значение примерно соответствует первой моде колебаний полого сосуда с размерами, близкими к размеру реактора, использованного в данном параграфе [87]. Однако в присутствии каталитической поверхности Pt колебания не наблюдаются (Рис. 4.3б). Согласно принципу Рэлея [88]

для колебаний давления, обусловленных выделением тепла, термоакустическая нестабильность развивается, когда выделение тепла колеблется в фазе с повышением давления газа. Это означает, что в присутствии Pt тепловыделение и увеличение давления при горении происходят не в фазе. Это согласуется с приведенным выше утверждением о том, что каталитическая поверхность Pt устраняет определенную стадию горения (стадию ингибирования) после возникновения холодного пламени. Этой стадией может быть, например, разложение некоторого медленно реагирующего промежуточного пероксида на поверхности Pt с образованием более реакционноспособного поверхностного радикала, например O и/или OH, который затем может десорбироваться. Такой механизм был предложен в [89] для разложения перекиси водорода на платине. Его осуществление приводит к изменению скорости выделения тепла при горячем воспламенении. Детальный механизм этой стадии окисления углеводородов, очевидно, требует дальнейшего рассмотрения, поскольку экспериментальные данные о реакциях газообразных алкилпероксидов на поверхности платины на сегодняшний день весьма ограничены.

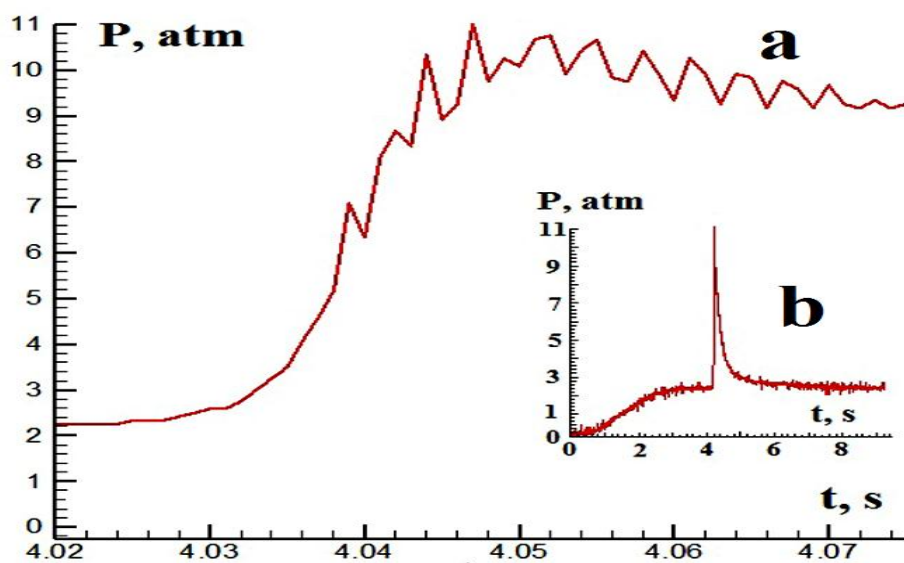


Рис. 4.4. Осциллограмма изменения давления при воспламенении стехиометрической смеси н-пентан–воздух при 615 °К в присутствии Pd проволоки.

Казалось бы, тонкая проволока Pt занимает небольшой объем и не может влиять на процесс горения в газе. Однако известно [90], что при температуре более 500°С молекулы или кластеры как оксида платины, так и металла платины переходят в газовую фазу. Экспериментально показано на примере окисления H<sub>2</sub> при 1 атм в [22], что каталитический эффект частиц Pt, распространяющихся в объем реактора (см.

вставку на Рис. 4.2а), приводит к резкому сокращению времени образования устойчивого фронта пламени. Нормальная скорость фронта пламени в присутствии каталитических частиц в объеме значительно выше, чем без катализатора.

Каталитический эффект Pt в этой работе почти аналогичен эффекту, описанному выше.

Таким образом, химизм процесса заключается в том, что тонкая пленка лабильного твердого оксида платины образуется на поверхности платины на воздухе или в кислороде при комнатной температуре и утолщается при повышении температуры примерно до 500 °С; затем эта плёнка разлагается. Это означает, что молекулы или кластеры как оксида платины, так и металла платины существуют в газовой фазе при температурах более 500 °С. Следовательно, частицы, содержащие Pt, которые распространяются по объему во время горения, являются каталитическими центрами, на которых может происходить каталитическая реакция в процессе распространения фронта пламени и сильно влиять на механизм горения.

В следующей серии экспериментов проволоку Pt извлекали из реактора и снова измеряли зависимость логарифма времени задержки воспламенения от обратной температуры для стехиометрической смеси н-пентан–воздух в области ОТК. Оказалось, что феномен ОТК все ещё отсутствовал. Очевидно, это связано с каталитическим действием Pt-содержащих частиц, осажденных на стенках реактора [90] после предыдущих воспламенений.

Чтобы восстановить исходный материал поверхности (нержавеющая сталь), внутренний поверхностный слой реактора толщиной 0,5 мм снова был механически удален. На Рис. 4.2б сравниваются экспериментальные данные о времени задержки воспламенения для стехиометрической смеси н-пентан–воздух в реакторе в отсутствие и в присутствии каталитической поверхности Pd. Как видно из Рис. 4.2б, как в области положительного температурного коэффициента, так и в области отрицательного температурного коэффициента поверхность каталитического Pd практически не влияет на время задержки воспламенения, т.е. на процесс воспламенения. Полученный результат согласуется с данными [91]. В работе было показано, что в присутствии фольги Pd ячеистая структура фронта пламени смесей  $H_2 - CH_4 - \text{воздух}$  не наблюдается, по сравнению с результатами, полученными на поверхности Pt. Это связано с большей стабильностью PdO по сравнению с оксидом  $PtO_2$ , который очень нестабилен и разлагается при температуре более 500°C (см. выше). На Рис. 4.3с, d показаны осциллограммы давления для воспламенения при тех же условиях в отсутствие с) и присутствии d) поверхности каталитического Pd. Как видно из Рис. 4.3с, внутренняя поверхность реактора была восстановлена после механической обработки;

горячее воспламенение как в отсутствие, так и в присутствии каталитической поверхности Pd в области ОТК сопровождается термоакустическими колебаниями; их максимальная амплитуда достигается в середине области ОТК. Это является дополнительным указанием на то, что в присутствии каталитической поверхности, которая не вступает в заметную реакцию с кислородом при температуре пламени и не генерирует каталитические центры, распространяющиеся в объем, возникает явление ОТК.

Обобщим основные экспериментальные результаты.

- а) В области положительного температурного коэффициента при более низких температурах поверхность Pt катализатора практически не влияет на время задержки воспламенения, т.е. на процесс воспламенения. Однако в области отрицательного температурного коэффициента ОТК роль каталитической поверхности Pt становится очень значительной: явление ОТК исчезает;
- б) Можно сделать вывод, что каталитическая поверхность Pt устраняет определенную стадию механизма воспламенения, вероятно, реакцию ингибирования после возникновения холодного пламени;
- с) В присутствии Pt выделение тепла и повышение давления во время горения происходят не в фазе. Это согласуется с приведенным выше утверждением о том, что каталитическая поверхность Pt устраняет определенную стадию горения (стадию ингибирования) после возникновения холодного пламени. Этой стадией может быть, например, разложение некоторого медленно реагирующего промежуточного пероксида на поверхности Pt с образованием более реакционноспособного поверхностного радикала, например O и/или OH, который затем может десорбироваться;
- д) Тонкая проволока Pt занимает небольшой объем и не может влиять на процесс горения в газе. Однако при температуре выше 500 °C молекулы или кластеры как оксида платины, так и металла платины находятся в газовой фазе. Ранее мы показали, что эти частицы попадают в объем реактора путем диффузии и конвекции и действуют как каталитические центры, на которых происходит воспламенение при распространении фронта пламени; реакции этих центров сильно влияют на механизм горения;
- е) Отсутствие влияния Pd на ОТК обусловлено большей стабильностью PdO по сравнению с PtO<sub>2</sub>; это является дополнительным доказательством того, что в присутствии каталитической поверхности, которая не вступает в заметную реакцию с кислородом при температуре пламени и не генерирует каталитические центры, распространяющиеся в объем, возникает явление ОТК.

В дальнейшем анализе мы хотели опираться на надежные кинетические данные. Однако анализ подробного кинетического механизма окисления н-пентана является преждевременным из-за недостатка информации (см. ниже). Кроме того, в статье [92] рассмотрен подробный механизм адсорбции-десорбции и поверхностного окисления водорода на платине, приведены элементарные константы 23 элементарных реакций. Очевидно, что это скорее оценки, чем экспериментальные данные, поэтому надежность механизма катализа сомнительна. Также, в расчетах температура воспламенения смесей  $H_2 + O_2$  над фольгой Pd снижается для более бедных смесей; это противоречит эксперименту [93]. Следовательно, нет надежных кинетических данных о кинетике  $H_2 + O_2$  над Pt, особенно с участием н-пентана.

Укажем, численные исследования, включая кинетические механизмы, носят в значительной степени спекулятивный характер; их ценность часто преувеличивается. Действительно, любое сравнение, например, экспериментально обнаруженного распространения фронта пламени с результатом численного моделирования заслуживает доверия только в качественном аспекте, а именно по изменению скорости перемещения границы между исходным и активно реагирующим газом, а также по форме этой границы и по степени ее "гладкости" или возмущения его структуры. Рассмотрение детальной кинетики в расчетах создает дополнительную неопределенность, поскольку большинство кинетических параметров (например, предэкспонент и энергия активации для каждой стадии реакции) недостаточно точны, чтобы делать достаточные выводы. Полнота кинетического механизма всегда находится под вопросом, потому что определенная важная реакция может быть упущена из виду. Это тем более верно для окисления н-пентана, а также для реакций алкилпероксида, ответственных за явление ОТК. Более того, не существует теорем единственности для уравнений Навье–Стокса в реагирующей сжимаемой среде; таким образом, любое соответствие между расчетными и экспериментальными величинами не является аргументом в пользу согласия между расчетом и экспериментом, поскольку могут существовать другие наборы управляющих параметров, описывающих те же экспериментальные данные [42].

Сказанное можно проиллюстрировать на примере механизма окисления метана. Для математического анализа сначала редуцируют механизм, который включает в себя все возможные реакции; реакции исключаются с помощью различных алгоритмов, например, программной среды "Chemical Workbench". Однако в литературе вопрос о единственности оптимального процесса редукции с использованием определенного алгоритма строго не доказан. Таким образом, существует несколько похожих

алгоритмов, ведущих к различным механизмам. Это означает, что упрощение, вероятно, неполного механизма является нестрогим процессом, который может привести к недопустимой ошибке. Например, одним из самых популярных является механизм окисления метана, известный как GRI-Mech; одна из его версий состоит из 325 элементарных стадий и 53 компонентов. Однако этот механизм не описывает некоторые аспекты горения метана, такие как образование сажи. Хотя в механизме присутствуют метанол и ацетилен, этот механизм не может быть применен к описанию процессов их окисления. Таким образом, механизм не может точно описать важные особенности окисления метана. Это означает, что механизм не обладает прогностической силой, поскольку он неправильно описывает известные закономерности этого процесса. Можно сделать вывод, что современные результаты, основанные на расчетах, могут служить в лучшем случае только для качественной иллюстрации экспериментальных данных [94]. В еще большей степени это относится к механизму окисления *n*-пентана в присутствии катализатора.

В связи с вышесказанным мы использовали качественный подход, а именно простейший кинетический механизм, только для иллюстрации эксперимента; анализ детальной химической кинетики не будет иметь научной ценности, поскольку он будет сведен к подбору нескольких сотен кинетических параметров. Мы предприняли попытку качественно проиллюстрировать влияние химического механизма и тепловыделения на простом примере последовательности двух цепных химических реакций с помощью численного моделирования. Использовали систему уравнений Навье–Стокса для сжимаемой реагирующей среды в приближении малого числа Маха, представленную в [42, 93, 94], которая описывает распространение пламени в двумерной области.

Был проанализирован следующий набор реакций. Процесс горения для определенности был представлен элементарным цепным механизмом:  $C \rightarrow 2n (w_0)$ ,  $n + C \rightarrow 2n + n1 + \text{продукты}$  (константа скорости  $\beta_0$   $Q=\beta_1$ );  $n1 + C \rightarrow n + \text{продукты}$  ( $\beta, Q=\beta_2$ ),  $Q$  – тепловыделение в стадии. Вторую реакцию можно рассматривать как иллюстративный процесс, включающий молекулярные кластеры, содержащие катализатор. Уточним, что при рассмотрении процесса стационарного распространения пламени реакцией зарождения цепи  $w_0$  можно пренебречь [95]. Система уравнений Навье–Стокса представлена в Приложении к Главе I, §5. Напомним её, чтобы постоянно не отсылать читателя к Главе I. При рассмотрении данной задачи обозначения, приведенные в Главе I, сохранены.

$$\rho T = P$$

(a)

$$\rho_t + (\rho v)_y + (\rho u)_x = 0 \quad (b)$$

$$\rho(u_t + uv_y + uv_x) + \frac{P_y}{\gamma M^2} = \frac{1}{Fr} + Sc(\nabla^2 v + \frac{1}{3}K_y) \quad (c)$$

$$\rho(v_t + vu_y + vu_x) + \frac{P_x}{\gamma M^2} = \frac{1}{Fr} + Sc(\nabla^2 u + \frac{1}{3}K_x) \quad (d)$$

$$\rho(T_t + vT_y + uT_x) = \frac{\gamma-1}{\gamma} P_t - \frac{(\gamma-1)[P_t + uP_x + vP_y]}{\gamma M^2} = \nabla^2 T + \beta_1 W + \beta_2 W_1 \quad (e) \text{ (I)}$$

$$\rho(C_t + vC_y + uC_x) = \nabla^2 C + w_0 - \beta_0 nW - \beta_1 nW_1 \quad (f)$$

$$\rho(n_t + vn_y + un_x) = \nabla^2 n + w_0 + 2\beta_0 nW + \beta_1 nW_1 \quad (g)$$

$$\rho(n_1 t + vn_1 y + un_1 x) = \nabla^2 n + \beta_0 nW - \beta_1 nW_1 \quad (h)$$

$$W = C \exp(\zeta - \zeta/T) \quad (i)$$

$$W_1 = C \exp(\zeta_1 - \zeta_1/T) \quad (j)$$

$$P_{tt} - \frac{\nabla^2 P}{M^2} = q(C_p - 1)(\beta_1 W_t + \beta_2 W_{1t}) \quad (k)$$

где  $\nabla^2 = (\dots)_{yy} + (\dots)_{xx}$  - двухмерный лапласиан,  $K^v = v_y + u_x$  - вязкая диссипация,  $M$  - число Маха,  $P(x, y, t) = P_0(t) + \gamma M^2 p_2(x, y, t) + O(M^3)$  - статическое давление (рассчитано как в [96]),  $p_2(x, y, t)$  - динамическое давление.  $P_{tt} = d^2 P / dt^2$ ,  $d(\dots)/dt$  - материальная производная,  $u$  и  $v$  - компоненты скорости в направлениях  $x$ ,  $y$  соответственно,  $\rho$  - плотность,  $T$  - температура.  $C$  - концентрация реагента,  $1-C$  - степень превращения,  $\zeta$  - безразмерный коэффициент, пропорциональный  $E/R$ . Безразмерные параметры - критерий Шмидта  $Sc = \nu/D$ ,  $D$  - коэффициент диффузии ( $0.3 \text{ см}^2/\text{с}$  при 1 атм [60]),  $\nu$  - кинематическая вязкость газа ( $10^{-5} \text{ см}^2/\text{с}$  [60]),  $\gamma$  - отношение теплоемкостей при постоянном давлении и постоянном объеме;  $\beta_1$  характеризует тепловыделение в реакции,  $\beta$  - кинетический коэффициент, пропорциональный второму числу Дамкелера. Начальные значения следующие:  $\rho_0 = 0.001 \text{ г}/\text{см}^3$  [60],  $T_0 = 1$ ,  $P_0 = \rho_0 T_0$ ,  $\zeta = 10.5$ ,  $\gamma = 1.4$ ,  $\beta = 0.2$ ,  $\beta_1 = 0.3$ ,  $C_p = 0.3 \text{ кал}/\text{г.град}$  [60] and  $C_0 = 0$ , соответственно. Эти значения были использованы для расчетов (Рис. 4.5). Число Льюиса равно  $Le = 1$ , что предполагает равенство  $Sc = Pr$ , где  $Pr = \rho_0 C_p \nu / \lambda$ ,  $\lambda$  - теплопроводность и  $C_p$  - теплоемкость при постоянном давлении. Шкалы длины и скорости определяются как  $l_d^2 = Dt_d$ , and  $U_d = l_d / t_d$  соответственно. Тогда число Рейнольдса равно  $U_d l_d / \nu = 1 / Sc$ . Число Маха равно  $M = U_d / c_0$ ; оно принимается равным 0.025, где  $c_0$  - скорость звука. Если используется стандартное представление давления, то обычная замена переменных  $P = P_0 p$  приводит к появлению коэффициента  $1/M^2$  в члене  $\text{grad } p$  в уравнении импульса [97, 98]. Принято, что значения давления удовлетворяют волновому уравнению (последнее уравнение (k) из системы (a)-(k)), которое может быть получено из уравнений

непрерывности и импульса с учетом внутренних источников питания и пренебрежением членами порядка  $1/M^4$  [97, 98]. Для того, чтобы количество уравнений соответствовало количеству неизвестных, уравнение (а) исключается из множества (а)-(к) при дальнейшем анализе.

Параметры были положены следующими  $\zeta = 4$ ,  $\zeta_1 = 7.5$ ,  $\beta_0 = 0.1$ ,  $\beta = 0.15$ ,  $\beta_1 = 0.22$ ,  $\beta_2 = 0.3$ . Коэффициенты диффузии  $D_n = D_{n1} = 0.3$ ,  $T_t = T - T_0$ .

Задачу решали методом конечно-элементного анализа с помощью пакета (FlexPDE 6.08, 1996-2008 PDE Solutions Inc. [99]). Результаты расчета термоакустических колебаний в системе реакций (b)-(k) показаны на Рис. 4.5. Вверху показан расчет температурного поля. Внизу показаны кривые зависимости давления от времени, рассчитанные в точке верхней части реактора (обозначены квадратом), соответствующие степени превращения, указанной в верхней части рисунка. Каждый столбец соответствует начальной безразмерной температуре стенки, указанной в нижней части рисунка. Видно, что при  $T = 6$  колебания при горении наиболее интенсивны, а при  $T = 3$  и  $T = 9$  колебания менее интенсивны; эти зависимости качественно согласуются с экспериментом.

Как также видно из рисунка, взаимозамена энергий активации двух радикальных реакций приводит к заметным изменениям в режимах термоакустических колебаний. Это, скорее всего, связано с тем, что тепловыделение и рост давления при  $\zeta = 4$ ,  $\zeta_1 = 7.5$  во время горения происходят в большей степени не в фазе, чем при  $\zeta = 7.5$ ,  $\zeta_1 = 4$  за счет изменения зависимостей тепловыделения при горении во времени.

Следует отметить, что анализ единственной химической реакции при исключении второй ( $\beta = 0$ ), что эквивалентно ее полному ингибированию, не приводит к эффекту, когда при повышении начальной температуры интенсивность термоакустических колебаний сначала возрастает, а затем уменьшается. Это означает, что эта простая модель позволяет качественно проиллюстрировать явление ОТК.

Следовательно, ясно, что достоверная кинетическая модель должна учитывать возникновение термоакустических колебаний; исключение определенной стадии кинетического механизма (возможно, поверхностного характера) должно привести к исчезновению режима ОТК. Очевидно, что установление детального механизма горения, удовлетворяющего условиям, полученным в настоящей работе, требует не только дополнительной экспериментальной информации, но и увеличения объема вычислений с использованием значительно больших вычислительных мощностей для перебора всех возможных вариантов стадий реакции.

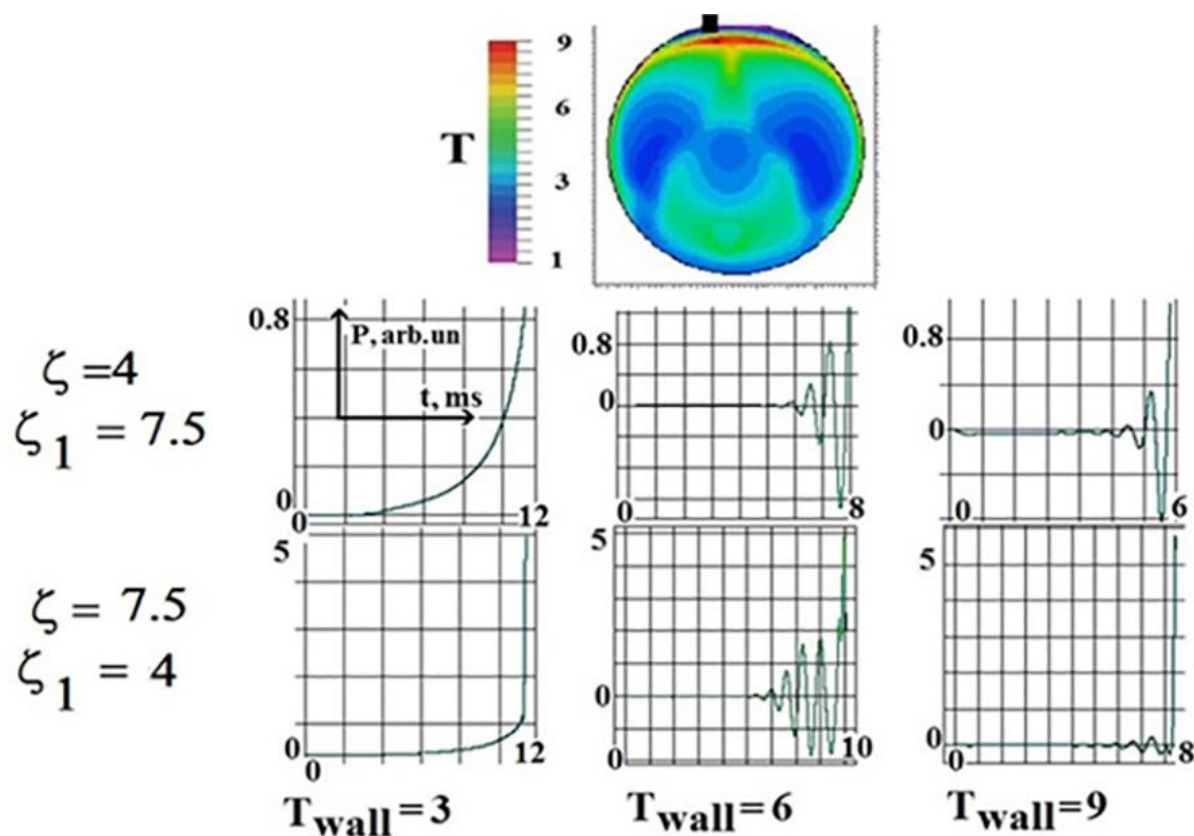


Рис. 4.5. Результаты численного расчета системы сжимаемых безразмерных реактивных уравнений Навье–Стокса в приближении малого числа Маха. Подробное объяснение рисунка приведено в тексте.

Кратко подытожим полученные результаты.

Исследованы особенности воспламенения предварительно смешанных стехиометрических смесей н-пентан-воздух в статическом реакторе с быстрым напуском смеси в присутствии металлических Pt и Pd в области отрицательного температурного коэффициента (ОТК). Показано, что в отсутствие благородных металлов в области ОТК возникают термоакустические колебания. Однако в присутствии поверхности катализатора Pt, которая реагирует с кислородом при температуре пламени и генерирует каталитические центры, распространяющиеся в объем, термоакустические режимы термического воспламенения исчезают. Другими словами, каталитическая поверхность Pt устраняет определенную стадию ингибирования кинетического механизма после возникновения холодного пламени и явления ОТК исчезает; этой стадией может быть, например, разложение некоторого промежуточного медленно реагирующего пероксида на поверхности Pt с образованием более реакционноспособного радикала. В присутствии каталитической поверхности Pd,

которая не реагирует при температуре пламени и не генерирует каталитические центры, распространяющиеся в объем, возникает явление ОТК.

Обнаруженные закономерности должны быть учтены при численном моделировании явления ОТК. Другими словами, колебания и явление ОТК должны исчезнуть в расчетах после исключения определенной реакции или серии шагов реакции из механизма. Эта стадия должна включать поверхностную реакцию активного промежуточного продукта горения на поверхности Pt, в которой из малоактивного образуются более активные промежуточные продукты.

## **§5. Явление отрицательного температурного коэффициента при горении смесей водород-пропан-воздух над поверхностью Pd**

Существование области отрицательного температурного коэффициента в реакциях окисления углеводородов предполагает существование аналогичной области при каталитическом окислении смесей водород-углеводород, вызванной изменением состояния поверхности от воспламенения к воспламенению, которое описано в Главе 1. Экспериментальное наблюдение такой области будет описано ниже.

Исследование воспламенения топлив, главным образом углеводородов или смесей водород-углеводород, имеет очевидное практическое значение, но даже в настоящее время нет полной ясности относительно необычных явлений, сопровождающих этот процесс. Одними из наиболее плохо изученных явлений являются стадийное воспламенение и отрицательные температурные коэффициенты (ОТК), наблюдаемые при относительно низких температурах [42]. Напомним, что ОТК - это увеличение времени задержки воспламенения с ростом температуры в определенном интервале температур. Как обсуждалось в предыдущем параграфе, это явление вызывает нестабильную работу двигателей внутреннего сгорания [66, 100]. Нет единого мнения о подробных механизмах окисления углеводородов в этом диапазоне температур, а также о природе явления ОТК. В §4 этой главы мы показали, используя статический реактор с быстрым напуском смеси, что при температурах  $< 660 \text{ }^{\circ}\text{K}$  каталитическая поверхность Pt не оказывает заметного влияния на время задержки воспламенения при термическом воспламенении стехиометрической смеси н-пентан-воздух. Однако в температурной области, в которой обычно наблюдается отрицательный температурный коэффициент, наличие поверхности Pt исключает возникновение ОТК [69]. Выявленная особенность, по-видимому, является ключевой для понимания явления ОТК.

Благородные металлы по-разному влияют на воспламеняемость смесей водород-углеводород. Выше показано, что температура воспламенения смеси 40%  $H_2$  - воздух над металлом Pd ( $700\text{ }^\circ\text{C}$ , 1 атм) на  $\sim 200^\circ$  меньше, чем над поверхностью Pt ( $260^\circ\text{C}$ , 1 атм) [31, 91]. Кроме того, Pd воспламеняет стехиометрические смеси ( $30\div 60\% H_2 + 70\div 40\% CH_4$ ) + воздух ( $\theta = 1$ , коэффициент эквивалентности  $\theta$  - доля топлива в смеси с воздухом:  $\theta H_2 + 0.5 (O_2 + 3,76 N_2)$ ); металлическая Pt не может воспламенить их до до  $450\text{ }^\circ\text{C}$ , т.е. Pd более эффективен, чем Pt. Мы также показали, что ячеистая структура фронта пламени при воспламенении Pd не наблюдается по сравнению с результатами, полученными на поверхности Pt. Таким образом, Pd более удовлетворяет требованиям для рекомбинаторов водорода на АЭС, поскольку в газовой фазе не могут появляться каталитические частицы в качестве центров воспламенения, образующиеся при разложении летучего оксида, как это имеет место для Pt [42]. Экспериментальное значение эффективной энергии активации процесса оценивается в  $3.5 \pm 1$  ккал/моль, что характерно для поверхностных процессов. Это указывает на заметную роль темновой реакции расщепления  $H_2$  и  $O_2$ , наблюдаемой непосредственно при низких давлениях [31]. Обнаружено, что верхний предел каталитического воспламенения по температуре ВПКВ над поверхностью палладия при 1.75 атм, измеренный методом увеличения температуры и зстояния отсутствия воспламенения, для смесей 30% метан + 70% водород + воздух ( $\theta = 0.9$ ,  $T = 317\text{ }^\circ\text{C}$ ) и 30% пропан + 70% водород + воздух ( $\theta = 1$ ,  $106\text{ }^\circ\text{C}$ ) уменьшается после последующих воспламенений до НПКВ, и составляет  $270\text{ }^\circ\text{C}$  для смеси водород-метан и  $32\text{ }^\circ\text{C}$  для смеси водород-пропан. Предел возвращается к значению ВПКВ после обработки реактора кислородом или воздухом, т.е. возникает эффект гистерезиса. Таким образом, НПКВ соответствует поверхности реактора или Pd, обработанной воспламенениями; ВПКВ соответствует “свежей” поверхности реактора или Pd.

Как видно из вышесказанного, благородные металлы влияют на явление ОТК и также вызывают эффекты гистерезиса при горении смесей  $H_2$  – углеводород. Эти факты дают основания ожидать возникновения явления ОТК и гистерезиса в низкотемпературной области при горении смесей  $H_2$  – углеводород над поверхностью катализатора.

Настоящий параграф посвящен обнаружению и установлению природы низкотемпературного явления ОТК и области гистерезиса при горении смесей ( $70\div 40\%$ ) водород- ( $30\div 60\%$ ) пропан -воздух с  $\theta = 1$  над Pd при общем давлении  $1\div 2$  атм. Целью параграфа является установление зависимостей периода задержки

воспламенения от времени и зависимости пределов каталитического воспламенения на поверхности Pd от температуры.

### **Экспериментальная часть**

Эксперименты проводили с газовыми смесями (70÷40%) водород + (30÷60%) пропан + воздух ( $\theta = 1$ ) над Pd при общем давлении 1 ÷ 2 атм. В экспериментах использовали нагреваемый цилиндрический реактор из нержавеющей стали длиной 25 см и диаметром 14 см, оснащенный съемными крышками и оптическим лейкосапфировым окном в одной из крышек [91]. Точность измерений температуры составляла 0.3 °К. Регистрацию воспламенения и распространения пламени проводили с помощью цветной высокоскоростной камеры Casio Exilim F1 Pro (частота кадров - 600 с<sup>-1</sup>). Видеофайл сохраняли в памяти компьютера и выполняли его покадровую обработку [42]. Откачанный и нагретый реактор быстро заполняли газовой смесью из буферного объема высокого давления до необходимого давления. Напомним, что предел каталитического воспламенения был определен как среднее значение двух температур при заданном давлении; например, для ВПКВ: при более низкой температуре воспламенение отсутствовало, при более высокой - воспламенение происходило. Для открытия и закрытия газовых коммуникаций использовали электромагнитный клапан. Датчик давления регистрировал давление в процессе напуска и горения газа. В реактор помещали фольгу Pd длиной 80 мм, шириной 1 мм и толщиной 0.06 мм. Фольга Pd использовалась как для воспламенения горючей смеси, так и для оценки разогрева проволоки в качестве плеча моста Уитстона. Перед каждым экспериментом реактор откачивали до 0.01 Торр; после каждого воспламенения откачку продолжали в течение 1.5 часов, чтобы откачать бóльшую часть водяного пара. Общее давление в реакторе контролировали с помощью вакуумметра, а давление в буферном объеме контролировали с помощью манометра. Использовали химически чистые газы и 99,85% Pd. Измерения методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (XPS) проводились с помощью устройства Kratos AXIS Ultra DLD. Микроструктуру пленок Pd исследовали с помощью полевого эмиссионного сканирующего электронного микроскопа сверхвысокого разрешения Zeiss Ultra Plus (Германия), оснащенного пультом рентгеновского микроанализа INCA 350 Oxford Instruments.

### **Результаты и обсуждение**

Зависимости сопротивления проволоки Pd от времени при воспламенении смесей  $C_3H_8 + H_2 + \text{воздух}$  показаны на Рис. 5.1 а, б. Зависимости соответствуют последовательным значениям температуры ниже ВПКВ. Как видно из Рис.5.1 а, б, периоды задержки воспламенения  $\tau$  сначала уменьшаются с понижением температуры; но затем значения  $\tau$  увеличиваются до тех пор, пока не достигается НПКВ. Таким образом, мы наблюдаем явление ОТК, несколько похожее на известное в литературе [42]. В нашем случае обнаруженное нами явление ОТК имеет очевидное объяснение. Оно вызвано изменениями в состоянии поверхности Pd.

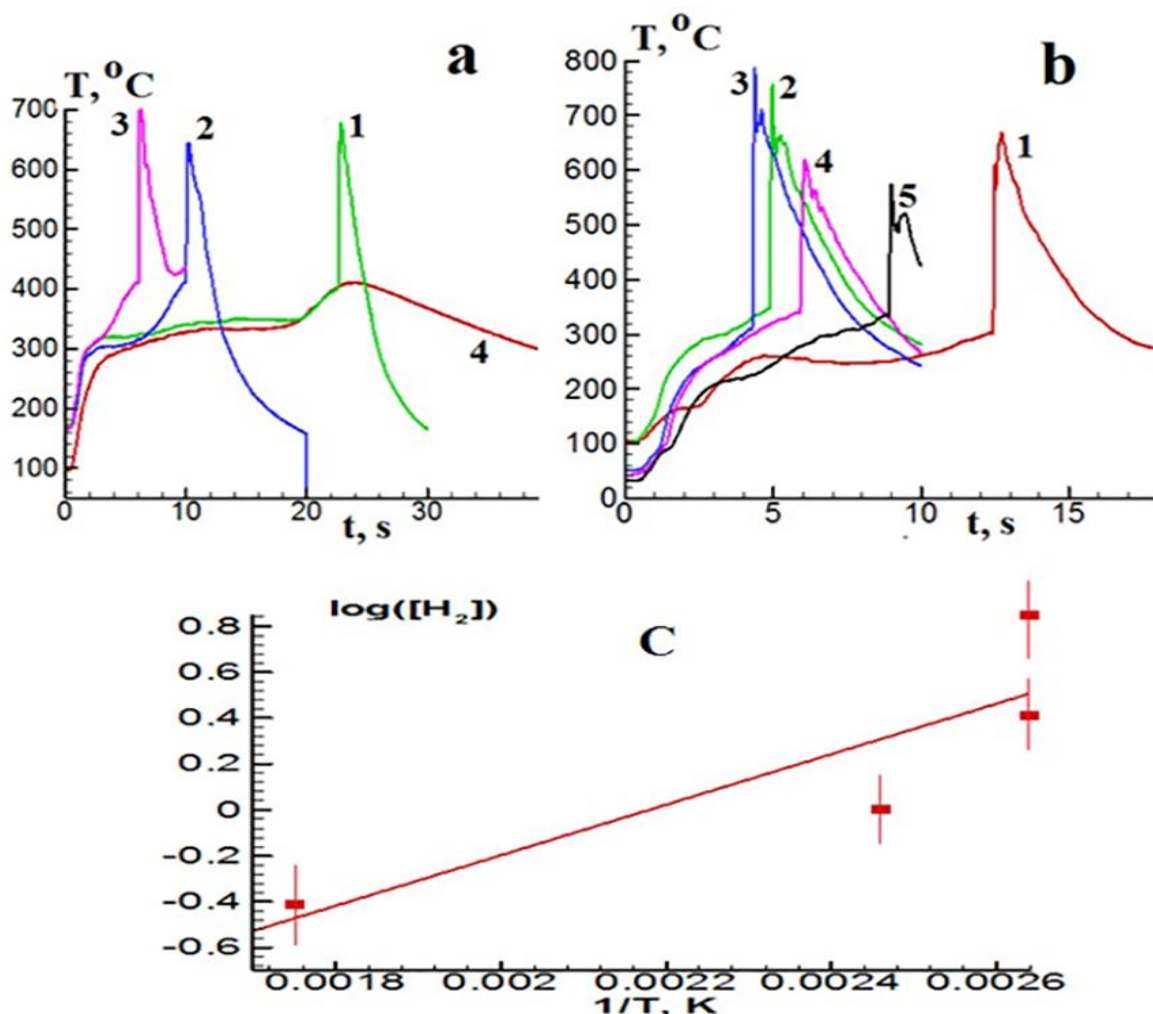


Рис. 5.1

Изменение сопротивления Pd проволоки во время каталитического воспламенения

а) смесь 60%  $C_3H_8 + 40\% H_2 + \text{воздух}$ ; начальная температура 1 - 174  $^\circ C$ , 2 - 168  $^\circ C$ , 3 - 165  $^\circ C$ , 4 - 98  $^\circ C$ ,  $P = 1.75 \text{ атм}$ .

б) смесь 40%  $C_3H_8 + 60\% H_2 + \text{воздух}$ ; начальная температура 1 - 104  $^\circ C$ , 2 - 102  $^\circ C$ , 3 - 58  $^\circ C$ , 4 - 45  $^\circ C$ , 5 - 38  $^\circ C$ ,  $P = 1.75 \text{ атм}$ . Задержка воспламенения  $\tau$  указана на рисунке.

в) Зависимость доли  $H_2$  на “верхнем” пределе каталитического воспламенения ВПКВ в исследуемых смесях в координатах Аррениуса при  $P=1.75$  атм.

Зависимость доли  $H_2$  на ВПКВ в исследуемых смесях в координатах Аррениуса аналогично [91] представлена на Рис.5.1с. Как видно из Рис. 5.1с, зависимость может быть аппроксимирована прямой линией (коэффициент корреляции равен 0,978, данные обработаны с использованием программного пакета Statistica 9 (Statsoft)). Экспериментальное значение эффективной энергии активации процесса составляет  $E = 2.2 \pm 1$  ккал/моль, что характерно для поверхностного процесса [25]. Следует отметить, что значение эффективной энергии активации близко к значению, полученному из зависимости доли  $H_2$  на ВПКВ от температуры в координатах Аррениуса для смесей  $H_2$  – воздух и  $H_2$  –  $CH_4$  – воздух [91]. Это также свидетельствует о том, что обнаруженное явление ОТК определяется состоянием поверхности Pd.

В связи с этим было проведено изучение состояния поверхности Pd. Исходный образец фольги Pd сравнивали с образцом, обработанным 70 воспламенениями, с помощью рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии и сканирующей электронной микроскопии.

Как показано в [101], при изучении частичного окисления метана на катализаторе Pd/ $Al_2O_3$  пики при более низких энергиях связи (335 эВ) характерны для металлического Pd, при этом частицы  $PdO_x$  проявляются несколько выше, при 336–337 эВ. Из-за способа приготовления катализатора и хранения (т.е. воздействия воздуха) Pd демонстрирует некоторую степень окисления для всех образцов при 500 °K, но пики металлического Pd при 335 эВ доминируют при этих более низких температурах. При повышении температуры до 600 °C и снова до 650 °C сигнал XPS, характерный для частиц  $PdO_x$ , при 336.0–336.2 эВ становится доминирующим для большинства размеров частиц. Кроме того, металлический Pd (335 эВ) также вносит значительный вклад в спектры XPS, и данные показывают, что для продолжения реакции после первоначального образования оксида необходима смесь как металла Pd, так и оксида Pd. При температурах выше 700 °C оксидные частицы восстанавливаются до металлического Pd. Согласно вышесказанному, как видно на Рис. 5.2, обработанный образец Pd содержит большее количество PdO, чем исходный образец. Частицы PdO возникают в результате газообразного окисления, а затем снова разлагаются до Pd и  $O_2$  при 900 °C [102]. Это означает, что как оксид Pd, так и металл Pd в виде молекул или кластеров существуют в газовой фазе при температурах более 900 °C. Отметим, что

максимальная температура пламени водород-пропан-воздух достигает 1600 °С в наших условиях.

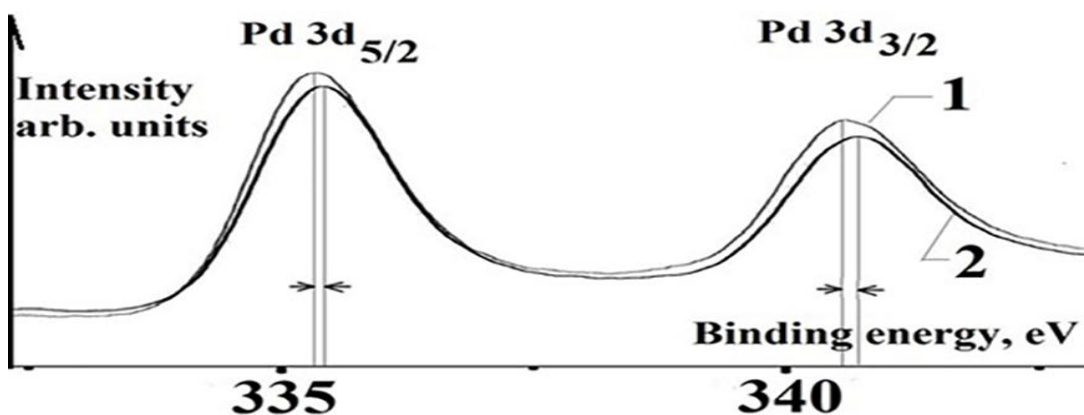


Рис. 5.2

Фотоэмиссионные спектры Pd 3d<sub>5/2</sub> и Pd 3d<sub>3/2</sub>, полученные для (1) исходной фольги Pd и (2) фольги Pd, обработанной 70 воспламенениями смесей (30÷60% H<sub>2</sub> + 70÷40% CH<sub>4</sub>) + воздух. Энергия фотона составляет 460 эВ.

Результаты исследования методом электронной спектроскопии представлены на Рис.5.3. Как видно, исходный образец представляет собой поверхность со следами прокатки (Рис.5.3а). В образце, обработанном воспламенениями, развиваются дефекты в виде отверстий (Рис. 5.3б). Было установлено, что их глубина достигает 1 мкм. Эти дефекты имеют форму фигур травления (Рис.5.3в); травящие вещества, очевидно, являются активными промежуточными продуктами окисления H<sub>2</sub> и CH<sub>4</sub>.

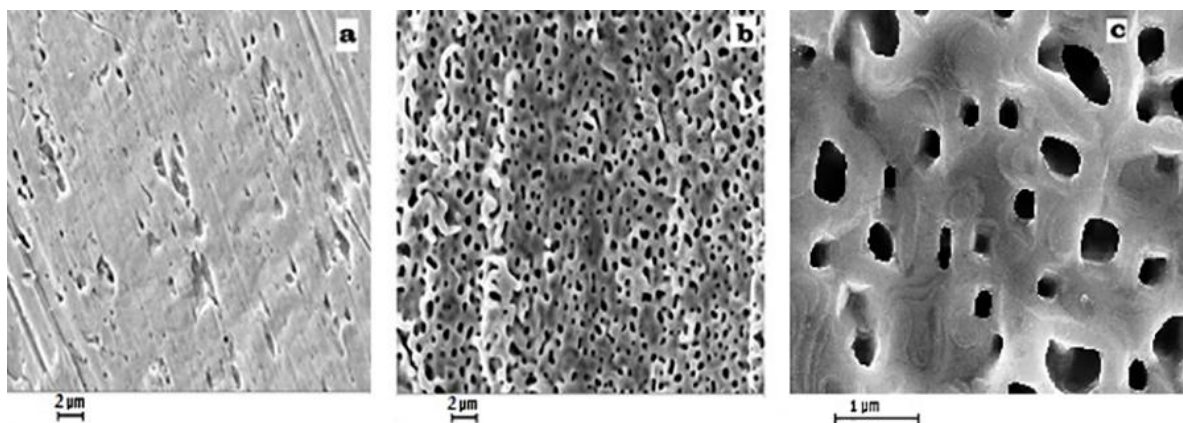


Рис. 5.3

Микрофотографии поверхности фольги Pd а) исходной фольги Pd, б), в) обработанной фольги Pd.

Процесс травления можно легко визуализировать с помощью скоростной цветной кинематографии (Рис.5.4). Как видно на рисунке, оранжевый поток частиц движется вверх одновременно с распространяющимся фронтом пламени. Тот факт, что частицы поднимаются вверх, указывает на то, что частицы горячие. Из последовательности кадров хорошо видно, что эти частицы возникают в непосредственной близости от поверхности металлического палладия. Таким образом, мы можем заключить, что мы наблюдаем частицы PdO, которые возникают в процессе окисления поверхности Pd; они частично разлагаются до Pd и O<sub>2</sub> при температуре продуктов горения. Это означает, что катализатор Pd расходуется в реакции химического травления с активными промежуточными продуктами пламени. Это должно ограничить применение палладия в стационарных устройствах зажигания.

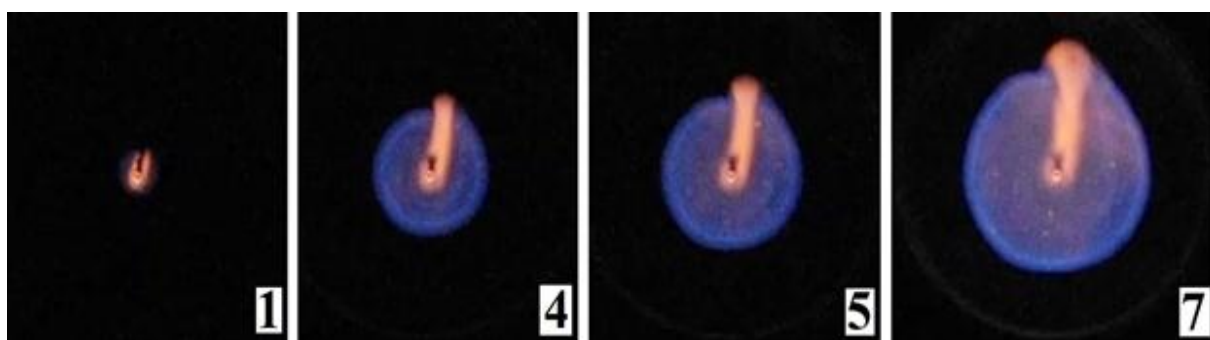


Рис. 5.4

Высокоскоростная цветовая регистрация инициирования палладиевой проволокой и распространения пламени в смесях 60% CH<sub>4</sub> +40% H<sub>2</sub>+воздух,  $\theta = 1$ , P = 1,75 атм, 1740С, 600 с<sup>-1</sup>. Цифры в каждом кадре соответствуют последовательному номеру видеоизображения во время каталитического воспламенения.

Как видно из вышесказанного, воспламенение вблизи ВПКВ над поверхностью палладия, обеспечивает травление и соответствующее увеличение площади поверхности Pd (см. Рис.5.3b,c). Это приводит к ускорению поверхностной реакции окисления H<sub>2</sub> и, следовательно, к ускорению всего процесса. Каждое последующее воспламенение вызывает дальнейшее увеличение площади поверхности катализатора, поэтому значения задержки воспламенения уменьшаются в зависимости от температуры; затем значения  $\tau$  увеличиваются до тех пор, пока не достигается "нижний" предел каталитического воспламенения НПКВ.

Показано, что при горении (70÷40%) водородно- (30÷60%) пропановоздушных смесей ( $\theta = 1$ ) над палладием при суммарных давлениях 1 ÷ 2 атм периоды задержки

воспламенения  $\tau$  сначала уменьшаются с понижением температуры; но затем значения  $\tau$  увеличиваются до тех пор, пока достигнут предел воспламенения, т.е. возникает явление ОТК. Эффективная энергия активации процесса составляет  $E = 2.2 \pm 1$  ккал/моль, что характерно для поверхностных процессов. Таким образом, явление ОТК тесно связано с состоянием поверхности Pd. Обнаружено, что в образце, обработанном воспламенениями, образуются дефекты в виде отверстий, которые ориентированы по фигурам травления. В процессе образуются частицы PdO, которые возникают в процессе окисления поверхности Pd; они разлагаются до Pd и O<sub>2</sub> при температуре продуктов горения. Таким образом, отрицательный температурный коэффициент при горении смесей водород-пропан - воздух над палладием при суммарном давлении 1 ÷ 2 атм обусловлен увеличением площади поверхности Pd за счет реакции химического травления с активными промежуточными продуктами горения. Это практически исключает применение палладия в устройствах зажигания.

#### **§6. Воспламенение смесей водород-метан и водород-изобутен с кислородом над Rh и Pd при низких давлениях**

В предыдущих параграфах были рассмотрены особенности каталитического воспламенения углеводородов и их смесей с водородом. Однако факторы, определяющие границы областей каталитического воспламенения смесей водород-углеводород, знание которых важно, например, для решения вопросов взрывобезопасности, остались в приведенном выше рассмотрении незатронутыми. Кроме того, в этом параграфе устанавливаются закономерности протекания процесса в условиях темновой реакции и, соответственно, неполного сгорания топлива.

Как хорошо известно, реакция метана с кислородом происходит без излучения на горячей платиновой проволоке в качестве катализатора [1]. Это явление вызвало большой интерес к изучению процессов каталитического окисления с учетом их потенциального промышленного применения. Например, это явление перспективно для использования в системах выработки электроэнергии [4], для снижения выбросов метана в шахтах [5] и в автомобильных системах контроля сгоревших газов [6].

Смеси водород-углеводород привлекают внимание в качестве альтернативных видов топлива для выработки электроэнергии по следующим двум причинам. Первая относится к возможности добавления водорода к метану с целью повышения производительности и сокращения выбросов загрязняющих веществ при экономичном сжигании [6]. Вторая причина связана с опасениями по поводу возможного

уменьшения последствий глобального потепления за счет использования водорода как в топливных элементах, так и в устройствах, использующих горение [34]. Отметим, однако, что эта причина имеет смысл только в случае справедливости концепции глобального потепления. Как указано во введении, эта гипотеза в большей степени связана с желанием ряда бюрократических структур заработать больше денег.

Благородные металлы также могут катализировать реакции при химическом осаждении из паровой фазы (CVD) при синтезе углеродных наноструктур. Эти структуры были, например, синтезированы на наночастицах Pd на субстрате  $Al_2O_3$  [103]. Добавление водорода или кислорода к ацетилену сильно влияет на продукты роста наноструктур на Pd [104]. На наночастицах палладия методом каталитического CVD могут быть синтезированы различные углеродные наноструктуры. Многостенные углеродные нанотрубки (MWCNT) и углеродные нановолокна (CNF) выращивали избирательно в зависимости от температуры при использовании ацетилена в качестве прекурсора углерода [105].

Существует сравнительно много способов воздействия благородных металлов на воспламеняемость смесей водород–метан. Было показано, что температура воспламенения смеси 40%  $H_2$  - воздух над металлическим Pd ( $700\text{ }^{\circ}C$ , 1 атм) на  $\sim 200^{\circ}$  меньше, чем над поверхностью Pt ( $260\text{ }^{\circ}C$ , 1 атм) [31, 69]. Кроме того, Pd воспламеняет стехиометрические смеси ( $30\div 60\% H_2 + 70\div 40\% CH_4$ ) + воздух ( $\theta = 1$ , коэффициент эквивалентности  $\theta$  - доля топлива в смеси с воздухом:  $\theta H_2 + 0.5 (O_2 + 3.76 N_2)$ ); металлическая Pt не может воспламенить их до  $450\text{ }^{\circ}C$ , т.е. Pd более эффективен, чем Pt. Экспериментальное значение эффективной энергии активации процесса оценивается в  $3.5\pm 1$  ккал/моль, что характерно для поверхностных процессов. Это указывает на заметную роль темновой реакции расходования  $H_2$  и  $O_2$ , наблюдаемой при низких давлениях [31].

Экспериментально показано, что температура ВПКВ над Pd при  $P=1.75$  атм для смесей 30% метан + 70% водород + воздух ( $\theta =0.9$ ,  $T=317^{\circ}C$ ) и 30% пропан + 70%  $H_2$  + воздух ( $\theta =1$ ,  $T=106^{\circ}C$ ) заметно снижается после последующих воспламенений до  $T=270\text{ }^{\circ}C$  для смеси  $H_2 - CH_4$  и до  $T = 32^{\circ} C$  для смеси  $H_2 - C_3H_8$ . Предел каталитического воспламенения возвращается к исходному значению после обработки реактора  $O_2$  или воздухом, т.е. возникает явление гистерезиса. Предел воспламенения смесей 30% ( $C_2, C_4, C_5, C_6$ ) + 70%  $H_2$  + воздух ( $\theta =0.6, 1.1, 1.2, 1.2$ , соответственно) над Pd составляет  $25\div 35\text{ }^{\circ}C$  при  $P=1.75$  атм; эффект гистерезиса отсутствует. Было обнаружено, что бедная смесь 30%  $C_2H_6$  + 70%  $H_2$  + воздух ( $\theta =0.6$ ) имеет самую

низкую температуру предела воспламенения: 240°C при 1 атм. Оценка эффективной энергии активации воспламенения смесей над Pd составляет  $\sim 2.4 \pm 1$  ккал/моль, что присуще поверхностным процессам [91].

Этот параграф посвящен экспериментальным исследованиям горения смесей водород-метан и водород-изобутен при низком давлении на поверхностях Rh и Pd при общем давлении от 80 до 180 Торр и начальных температурах 200-500 °С. Целью является установление зависимости пределов каталитического воспламенения над благородными металлами от температуры и определение возможности синтеза углеродных нанотрубок из этих газовых прекурсоров.

### **Экспериментальная часть**

Эксперименты проводили с предварительно приготовленными стехиометрическими газовыми смесями  $2\text{H}_2 + \text{O}_2$ ,  $((20\div 80\%) \text{H}_2 + (80\div 20\%) \text{углеводород})_{\text{стехиом}} + \text{O}_2$ . Использовали кварцевый реактор диаметром 4 см и длиной 30 см, нагреваемый с помощью электропечи (Рис. 6.1); температуру контролировали термопарой. Реактор был снабжен оптическим кварцевым окном на торце. Реактор использовали для изучения термического / каталитического воспламенения, обеспечиваемого проволокой Pd (толщиной 0.3 мм и длиной 80 мм) и фольгой Pd (толщиной 0,06 мм, шириной 1 мм и длиной 80 мм), а также образцами Rh, которые были получены путем электрохимического осаждения слоя Rh толщиной 15 нм на проволоку Pd (толщина 0.3 мм, длина 80 мм). Палладий был выбран потому, что его коэффициент теплового расширения наиболее близок к коэффициенту теплового расширения Rh [106].

Общую интенсивность хемилюминесценции регистрировали с помощью фотодиода FD-24, чувствительного в диапазоне 450-900 нм. Киносъемку эксперимента проводили с помощью цифровой камеры Nikon 1J2 (Рис. 6.1). Видеозапись включали в произвольный момент перед инициированием. Видеофайл сохраняли в памяти компьютера и выполняли его покадровую обработку.

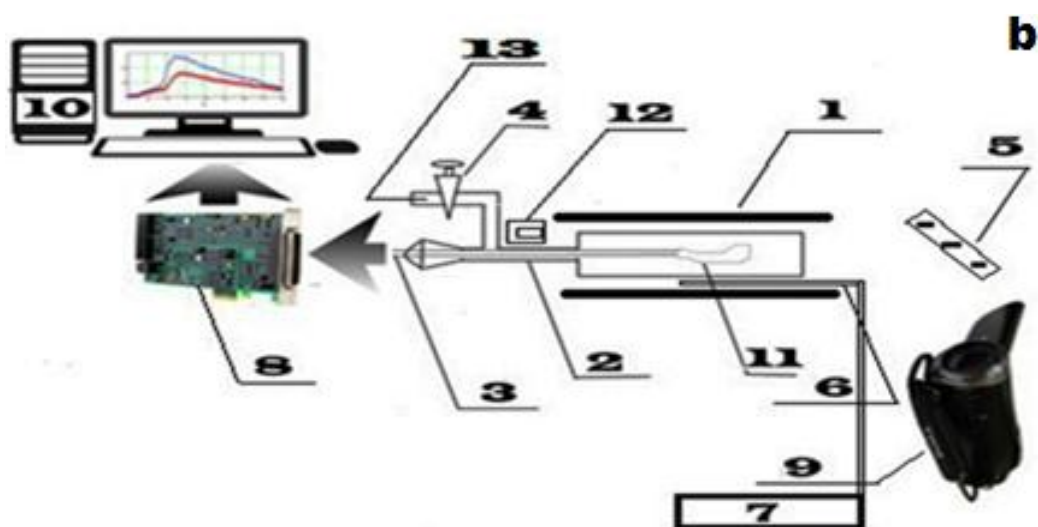
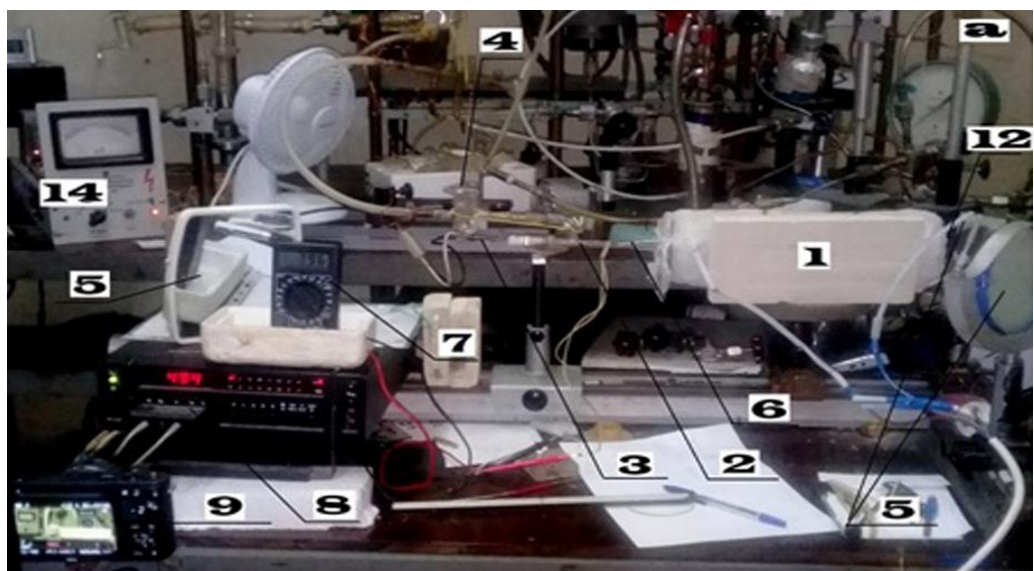


Рис. 6.1.

Схема экспериментальной установки для исследования термического/каталитического воспламенения на проволоке а), б). (1) электрическая печь, (2) кварцевый реактор диаметром 4 см и длиной 30 см, (3) вакуумный подвод, (4) вакуумный клапан, (5) вращающееся зеркало, (6) термопара, (7) милливольтметр для термопары, (8) компьютерная система на базе АЦП, (9) цифровая камера Nikon 1J2 или Casio Exilim F1 Pro, (10) компьютер, (11) проволока из благородного металла, (12) фотодиод FD-24а, (13) к манометру, вход для газа, к насосу, 14 – манометр.

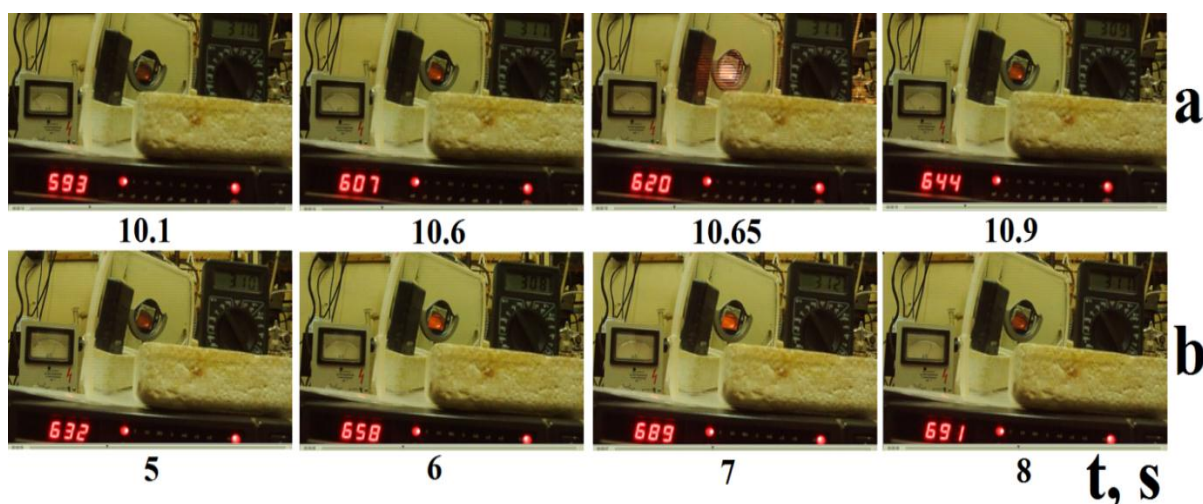
Откачанный и нагретый реактор заполняли газовой смесью из буферного объема высокого давления до необходимого давления; во время воспламенения измеряли удельное сопротивление проволок. Пределы каталитического воспламенения ВПКВ и НПКВ при заданном давлении определяли как среднее давление  $P_{\text{Торг}}$ , при  $P + 0.03P$

воспламенение происходит, при  $P = 0.03P$  оно не происходит при прочих равных условиях. Время откачки между экспериментами составляло 30 минут.

Средняя температура проволоки во время зажигания регистрировалась системой сбора данных на основе АЦП с учетом температурной зависимости электрического сопротивления металла. Микроструктуры углеродных остатков на поверхностях благородных металлов исследовали с помощью полевого эмиссионного сканирующего электронного микроскопа сверхвысокого разрешения Zeiss Ultra Plus (Германия), оснащенного пультом рентгеновского микроанализа INCA 350, Oxford Instruments. Перед каждым экспериментом реактор откачивали до  $10^{-2}$  Торр. Общее давление в реакторе контролировали с помощью вакуумметра (Рис.6.1а, 10), а давление в буферном объеме контролировали с помощью манометра. Использовались химически чистые газы и 99,85% Pd.

### Результаты и обсуждение

Были определены температуры термического/каталитического воспламенения смесей  $2H_2 + O_2$  и  $((20 \div 80\%) H_2 + (80 \div 20\%) \text{углеводородов})_{\text{стехиом}} + O_2$  над Pd и Rh/Pd. Типичные эксперименты показаны на Рис. 6.2 а, б, на которых показаны эксперименты выше предела воспламенения по проводу Pd и ниже предела соответственно. Как видно из Рис.6.2б, проволока раскаляется докрасна даже без воспламенения вблизи предела воспламенения, т.е. происходит беспламенная “темновая” реакция окисления



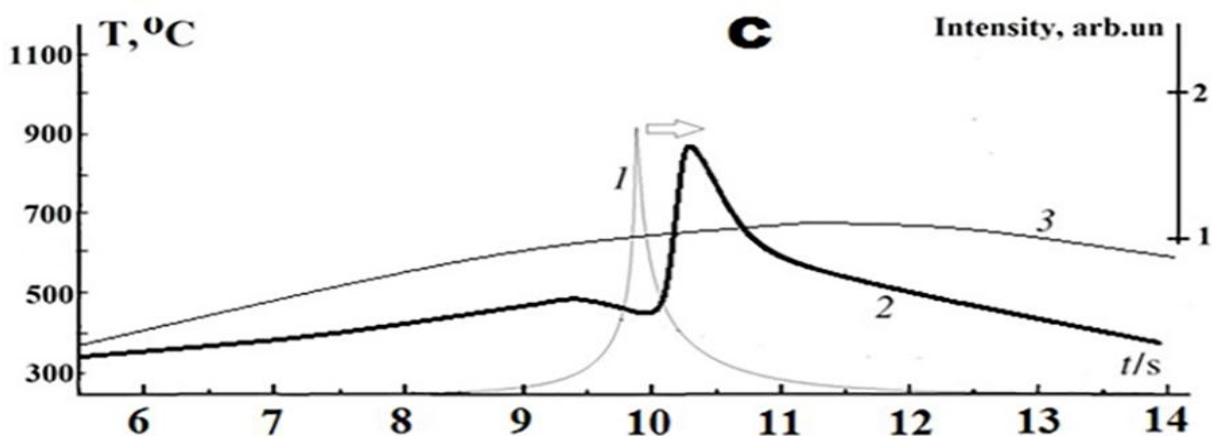


Рис.6.2.

- а) Эксперимент  $(80\% \text{H}_2 + 20\% \text{CH}_4)_{\text{стехиом}} + \text{O}_2$  выше ВПКВ, провод Pd, 30 кадров/с,  $310^\circ\text{C}$ , 139 Торр (манометр выключен, потому что его максимальный диапазон измерения составляет 100 Торр);
- б) эксперимент  $(80\% \text{H}_2 + 20\% \text{CH}_4)_{\text{стехиом}} + \text{O}_2$  ниже НПКВ, провод Pd, 30 кадров/с,  $310^\circ\text{C}$ , 70 Торр;
- с) измерение хемиллюминесценции с помощью фотодиода, и разогрева по зависимости удельного сопротивления от температуры в  $(80\% \text{H}_2 + 20\% \text{CH}_4)_{\text{стехиом}} + \text{O}_2$  с использованием компьютерной системы сбора данных на базе АЦП, над Pd проволокой, (1) воспламенение, зарегистрированное с помощью фотодиода FD-24a,  $T_0 = 233^\circ\text{C}$ ,  $P_0 = 139$  Торр; (2) средняя температура проволоки,  $T_0 = 233^\circ\text{C}$ ,  $P_0 = 139$  Торр, воспламенение произошло; (3) средняя температура проволоки,  $T_0 = 310^\circ\text{C}$ ,  $P_0 = 70$  Торр, воспламенения нет.

Кинетику разогрева регистрировали с помощью компьютерной системы сбора данных на базе АЦП, используя температурную зависимость удельного сопротивления проволоки Pd при горении  $(80\% \text{H}_2 + 20\% \text{CH}_4)_{\text{стехиом}} + \text{O}_2$  (Рис. 6.2с). Согласно Рис. 6.2с, активность каталитической проволоки проявляется как в возникновении перехода воспламенения с поверхности в объем реактора, так и в беспламенной “темновой” каталитической реакции окисления. Экзотермический каталитический процесс обеспечивает разогрев, которого достаточно для воспламенения смеси при заданном давлении (кривая (2)). При более низком давлении даже большего разогрева недостаточно, чтобы вызвать воспламенение (кривая (3)), поскольку смесь находится далеко за пределами области воспламенения. Очевидно, что значение разогрева занижено, поскольку проволока неравномерно нагревается во время воспламенения [69] (см. также Главу I).

Области каталитического воспламенения смесей  $2\text{H}_2 + \text{O}_2$  над проволоками из благородных металлов представлены на Рис. 6.3 в координатах P-T. Как видно из Рис. 6.3, Rh является наиболее активной поверхностью, поверхность Pd менее активна. Обратите внимание, что явление гистерезиса при воспламенении  $2\text{H}_2 + \text{O}_2$  наблюдается только на Pd проволоке. Предельное значение воспламенения ВПКВ, измеренное на проволоке, которая не обрабатывалась воспламенениями, выше, чем значение, измеренное при подходе сверху вниз (НПКВ); то же самое относится к периодам задержки воспламенения. ВПКВ является обратимым: после обработки реактора воздухом или  $\text{O}_2$  предел воспламенения возвращается к значению, соответствующему подходу по температуре снизу вверх.

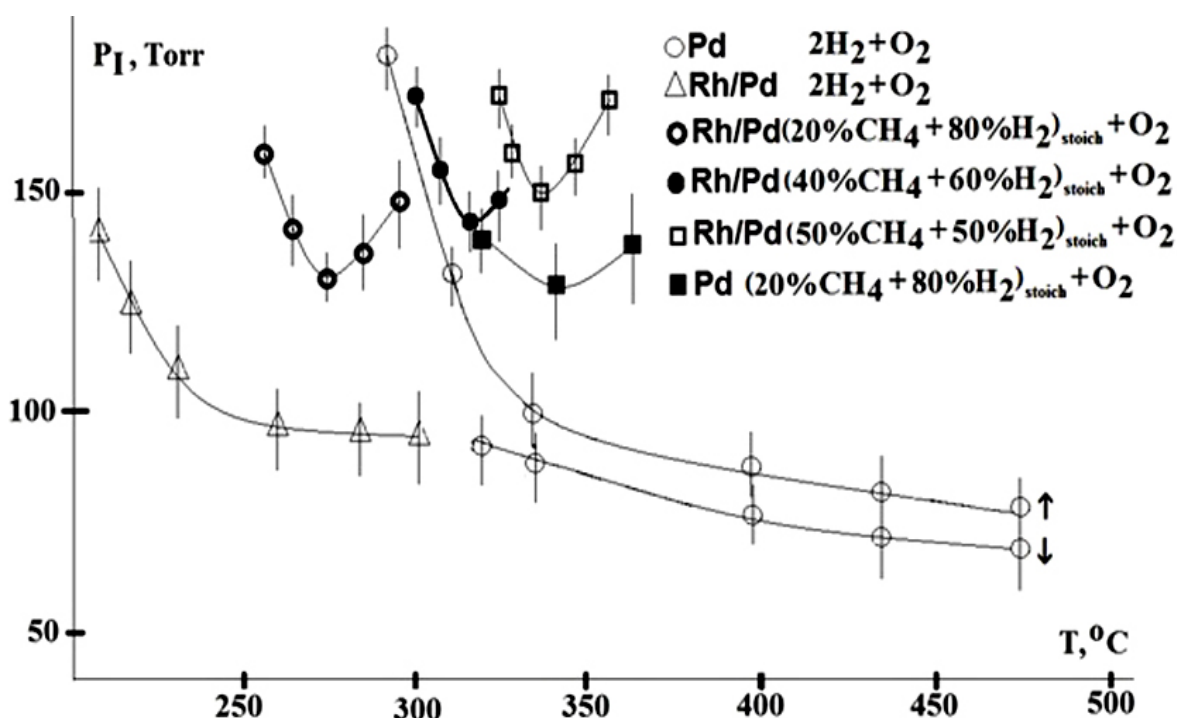


Рис. 6.3

Области каталитического воспламенения смесей  $(\text{H}_2 + \text{CH}_4)_{\text{стехиом}} + \text{O}_2$  на проволоках из благородных металлов в координатах давление-температура. Стрелка, направленная вверх, соответствует ВПКВ, а стрелка, направленная вниз, НПКВ. Справа от каждой кривой происходит воспламенение, слева – воспламенение не происходит.

В случае смесей  $(\text{H}_2 + \text{CH}_4)_{\text{стехиом}} + \text{O}_2$  предельные значения ВПКВ, измеренные над Pd проволокой подъемом по температуре снизу вверх, сначала уменьшаются. Затем с ростом температуры ВПКВ увеличивается и область каталитического воспламенения принимает характерную V-образную форму. Такая V – образная форма, вероятно,

определяется следующим. С повышением температуры значение предела воспламенения первоначально уменьшается из-за увеличения скорости активированной стадии объемного разветвления или цикла элементарных стадий, приводящих к разветвлению [24]. По мере дальнейшего повышения температуры скорость темновой реакции на поверхности увеличивается, что приводит к увеличению степени конверсии топлива; таким образом, содержание топлива в смеси уменьшается и, следовательно, значение предела воспламенения увеличивается для более бедной смеси. Кроме того, только смеси  $(80\% \text{H}_2 + 20\% \text{CH}_4)_{\text{стехиом}} + \text{O}_2$ ,  $(60\% \text{H}_2 + 40\% \text{CH}_4)_{\text{стехиом}} + \text{O}_2$ ,  $(50\% \text{H}_2 + 50\% \text{CH}_4)_{\text{стехиом}} + \text{O}_2$  воспламеняются на проволоке Rh/Pd, и только смесь  $(80\% \text{H}_2 + 20\% \text{CH}_4)_{\text{стехиом}} + \text{O}_2$  воспламеняется над проволокой Pd (или фольгой). В условиях нашей работы другие смеси расходуются только в “темновой” реакции (см. Рис. 6.2, б). Обратим внимание, что явление гистерезиса для воспламенения  $(\text{H}_2 + \text{CH}_4)_{\text{стехиом}} + \text{O}_2$  отсутствует. Чтобы вернуть предел воспламенения к исходному значению, соответствующему подходу снизу вверх, необходимо растворить или механически удалить пленку, осажденную на проволоку из благородного металла.

Следующая часть параграфа посвящена установлению морфологии осадка, осажденного на поверхность благородного металла с использованием смеси  $(80\% \text{H}_2 + 20\% \text{C}_4\text{H}_8)_{\text{стехиом}} + \text{O}_2$  в качестве основного прекурсора.

Предварительный анализ образовавшейся плёнки не выявил каких-либо заметных структур в продукте окисления, осажденном на поверхность благородного металла, как в режимах воспламенения (140 Торр), так и в режиме “темновой” реакции (70 Торр) при горении смеси  $(\text{H}_2 + \text{CH}_4)_{\text{стехиом}} + \text{O}_2$ . Поэтому был выбран “темновой” режим реакции при 140 Торр в смеси  $(80\% \text{H}_2 + 20\% \text{C}_4\text{H}_8)_{\text{стехиом}} + \text{O}_2$ , которая не воспламеняется в условиях данной работы. Результаты SEM исследования черного осадка, образующегося в результате реакции на поверхности благородного металла, показаны на Рис. 6.4. Как видно, углеродные нанотрубки образуются в режиме “темновой” реакции. При синтезе углеродных нанотрубок таким методом благородный металл играет одновременно роль катализатора роста наноструктур и нагревательного элемента; для этого необходимо наличие в газовой смеси водорода.

На Рис.6.4 а представлены микрофотографии SEM нанотрубок, образовавшихся на проволоке Pd, сначала обработанной 2 воспламенениями  $(80\% \text{H}_2 + 20\% \text{CH}_4)_{\text{стехиом}} + \text{O}_2$  и последующей обработкой  $(80\% \text{H}_2 + 20\% \text{C}_4\text{H}_8)_{\text{стехиом}} + \text{O}_2$  в режиме темновой реакции в течение трех раз. Три раза означают три действия по заполнению реактора газовой смесью  $(80\% \text{H}_2 + 20\% \text{C}_4\text{H}_8)_{\text{стехиом}} + \text{O}_2$  до 140 Торр в течение 15 с и откачке.

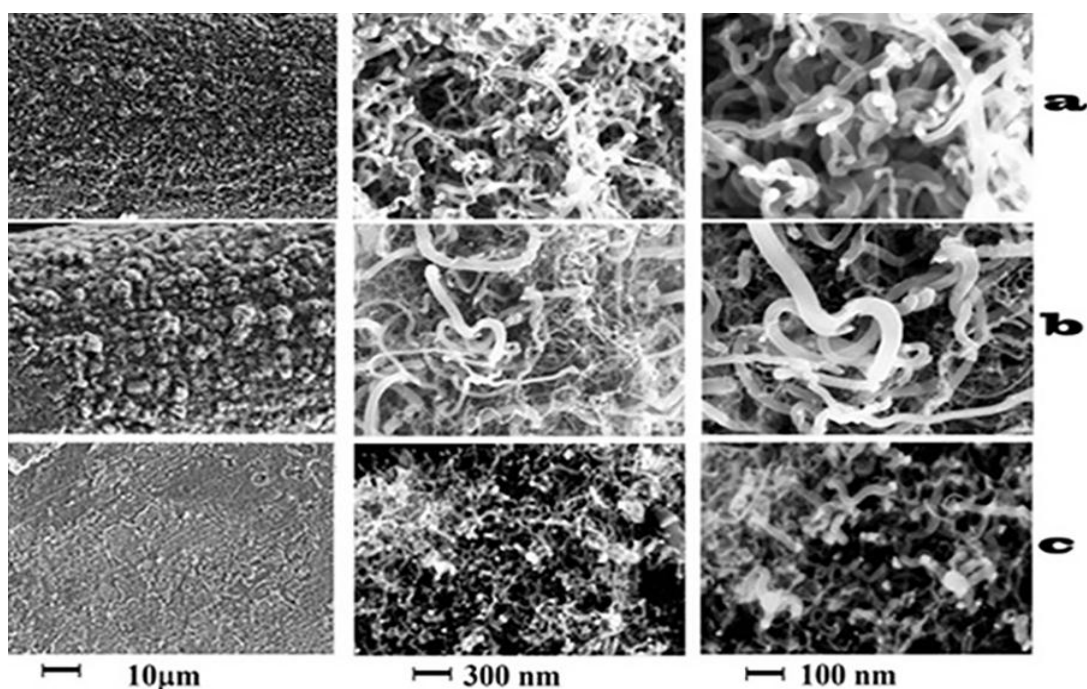


Рис. 6.4

SEM микрофотографии нанотрубок

а) Проволока Pd, сначала обработанная 2-мя воспламенениями ( $80\% \text{H}_2 + 20\% \text{CH}_4$ ) стехиом +  $\text{O}_2$  и обработанная ( $80\% \text{H}_2 + 20\% \text{C}_4\text{H}_8$ ) стехиом +  $\text{O}_2$  в течение трех раз,  $P = 140$  Торр,  $T = 310^\circ\text{C}$ ;

б) Проволока Rh/Pd, обработанная ( $80\% \text{H}_2 + 20\% \text{C}_4\text{H}_8$ ) стехиом +  $\text{O}_2$  в течение трех раз,  $P=140$  Торр,  $T = 230^\circ\text{C}$ ;

с) Фольга Pd, обработанная ( $80\% \text{H}_2 + 20\% \text{C}_4\text{H}_8$ ) стехиом +  $\text{O}_2$  в течение трех раз  $P = 140$  Торр,  $T = 310^\circ\text{C}$ .

Три раза означают три процедуры заполнения ректора газовой смесью до 140 Торр в течение 15 с и откачки.

Эта последовательность процедур приводит к образованию углеродных нанотрубок среднего диаметра  $\sim 30$  нм со сравнительно небольшой дисперсией (Рис. 6.4а). На Рис. 6.4б представлены микрофотографии SEM нанотрубок, сформированных на проволоке Rh / Pd, обработанной ( $80\% \text{H}_2 + 20\% \text{C}_4\text{H}_8$ ) стехиом +  $\text{O}_2$  в течение трех раз. Как видно из рисунка, нанотрубки имеют широкое распределение по размерам. Можно увидеть нанотрубки диаметром до 100 нм, а также нанотрубки диаметром около 10 нм. На Рис. 6.4с показаны микрофотографии SEM нанотрубок, нанесенных на фольгу Pd, обработанную ( $80\% \text{H}_2 + 20\% \text{C}_4\text{H}_8$ ) стехиом +  $\text{O}_2$  в течение трех раз. Эти нанотрубки, как правило, имеют средний диаметр меньше, чем в случаях а) и в), однако разница в диаметрах довольно заметна. Однако, основной принцип осаждения представляется

перспективным, а именно использование нагрева подложки из благородного металла за счёт каталитической реакции смеси, содержащей прекурсор, на этой же подложке.

Суммируем коротко результаты.

Показано, что при общем давлении до 200 Торр области каталитического воспламенения смесей  $2\text{H}_2 + \text{O}_2$  на поверхностях Rh и Pd шире, чем у смесей  $(\text{H}_2 + \text{CH}_4)_{\text{стехиом}} + \text{O}_2$ ; смеси, содержащие более 50%  $\text{CH}_4$ , а также  $(80\%\text{H}_2 + 20\% \text{CH}_4)_{\text{стехиом}} + \text{O}_2$  не воспламеняются. Это напрямую связано с образованием углеродсодержащей пленки на поверхности благородного металла. Топливо в смесях расходуется в темновой реакции. При синтезе углеродных нанотрубок таким методом благородный металл играет одновременно роль катализатора роста наноструктур и нагревательного элемента; для этого необходимо наличие в газовой смеси водорода. Было показано, что темновая реакция в смеси  $(80\%\text{H}_2 + 20\% \text{CH}_4)_{\text{стехиом}} + \text{O}_2$  приводит к образованию углеродных нанотрубок диаметром в диапазоне  $10 \div 100$  нм.

## **Выводы к Главе II.**

Экспериментально показано, что температура воспламенения смеси  $40\% \text{H}_2 + \text{воздух}$  над металлическим Pd ( $70^\circ\text{C}$ , 1 атм) на  $\sim 200^\circ\text{C}$  ниже, чем над поверхностью Pt ( $260^\circ\text{C}$ , 1 атм). Кроме того, проволока Pd инициирует воспламенение смесей  $(30\text{-}60\% \text{H}_2 + 70\text{-}40\% \text{CH}_4)_{\text{стехиом}} + \text{воздух}$ ; проволока Pt того же размера не может воспламенить эти смеси при температурах реактора ниже  $450^\circ\text{C}$ . Это означает, что проволока Pd более эффективна при инициировании воспламенения, чем проволока Pt. Ячеистая структура фронта пламени при воспламенении в присутствии проволоки Pd не наблюдается в отличие от результатов, полученных на поверхности Pt. Следовательно, Pd более подходит для рекомбинаторов водорода на атомных электростанциях, поскольку каталитические частицы не появляются в газовой фазе, в отличие от Pt. Экспериментальное значение эффективной энергии активации оценено как  $(3.5 \pm 1)$  ккал/моль, что характерно для поверхностных процессов. Это указывает на значительную роль темновой реакции  $\text{H}_2$  и  $\text{O}_2$  на поверхности Pd, наблюдаемой непосредственно при низких давлениях. Наличие этой реакции снижает вероятность случайного взрыва по сравнению с поверхностью Pt. Обнаружено, что в присутствии лейкосапфира отсутствует система полос излучения  $\text{H}_2\text{O}^*$  в диапазоне 570-650 нм, и было дано возможное объяснение этого эффекта. Объяснено появление дополнительного источника возбужденных молекул воды, излучающих в диапазоне 900-970 нм.

Экспериментально показано, что температура верхнего предела каталитического воспламенения ВПКВ над Pd при  $P = 1,75$  атм, измеренная методом подъема снизу по температуре для смесей 30% метан + 70% водород + воздух ( $\theta = 0.9$ ,  $T = 317^\circ\text{C}$ ) и 30% пропан + 70%  $\text{H}_2$  + воздух ( $\theta = 1$ ,  $T = 106^\circ\text{C}$ ) заметно снижается после последующих воспламенений до  $T = 270^\circ\text{C}$  для смеси  $\text{H}_2 - \text{CH}_4$  и до  $T = 32^\circ\text{C}$  для смеси  $\text{H}_2 - \text{C}_3\text{H}_8$ . ВПКВ возвращается к исходному значению после обработки реактора  $\text{O}_2$  или воздухом; т.е. возникает явление гистерезиса. Нижний предел каталитического воспламенения НПКВ смесей 30% ( $\text{C}_2$ ,  $\text{C}_4$ ,  $\text{C}_5$ ,  $\text{C}_6$ ) + 70%  $\text{H}_2$  + воздух ( $\theta = 0.6$ , 1.1, 1.2, 1.2 соответственно) над Pd составляет  $25 - 35^\circ\text{C}$  при  $P = 1.75$  атм; эффект гистерезиса отсутствует. Было обнаружено, что бедная смесь 30%  $\text{C}_2\text{H}_6$  + 70%  $\text{H}_2$  + воздух ( $\theta = 0.6$ ) показывает самую низкую температуру предела воспламенения:  $24^\circ\text{C}$  при 1 атм. Оценка эффективной энергии активации воспламенения смесей над Pd составляет  $\sim 2.4 \pm 1$  ккал/моль, что характерно для поверхностного процесса. Таким образом, использование Pd-катализатора позволяет воспламенять смеси  $\text{H}_2$  - углеводород при 1-2 атм при начальной комнатной температуре без внешних источников энергии.

Установлено, что температуры воспламенения смесей водород-кислород и водород-метан-кислород при низком давлении над нагретыми проволоками из Pd, Pt, нихрома и кантала при 40 Торр увеличиваются с уменьшением концентрации  $\text{H}_2$ ; при этом только нагретая проволока из Pd проявляет выраженное каталитическое действие. Численные расчеты позволили выявить возможную роль дополнительной реакции разветвления  $\text{H} + \text{HO}_2 \rightarrow 2\text{OH}$ , в которой малоактивный радикал  $\text{HO}_2$  заменяется более активным  $\text{OH}$ .

Исследованы особенности воспламенения предварительно смешанных стехиометрических смесей н-пентан-воздух в статическом реакторе с быстрым напуском смеси в присутствии металлических Pt и Pd в области отрицательного температурного коэффициента (ОТК). Показано, что в отсутствие благородных металлов в области ОТК возникают термоакустические колебания. Однако в присутствии поверхности катализатора Pt, который реагирует с кислородом при температуре пламени и генерирует каталитические центры, распространяющиеся в объем, термоакустические режимы термического воспламенения исчезают. Другими словами, каталитическая поверхность Pt устраняет определенную стадию ингибирования в кинетическом механизме после возникновения холодного пламени и исчезновения явления ОТК; этой стадией может быть, например, разложение некоторого промежуточного медленно реагирующего пероксида на поверхности Pt с

образованием более реакционноспособного радикала. В присутствии каталитической поверхности (Pd), которая не реагирует при температуре пламени и не генерирует каталитические центры, распространяющиеся в объем, возникает явление ОТК.

Обнаруженные закономерности должны быть приняты во внимание при численном моделировании явления ОТК. Другими словами, колебания и явление ОТК должны исчезнуть в расчетах после исключения определенной реакции или набора реакций из механизма. Стадия должна включать поверхностную реакцию активного промежуточного продукта горения на поверхности Pt, при которой из малоактивного соединения образуются более активные промежуточные продукты.

Было обнаружено, что период задержки воспламенения (индукции) при горении смесей (70-40% водород + 30-60% пропан) + воздух над палладием при общем давлении 1-2 атм сначала уменьшается с понижением температуры, а затем увеличивается до достижения НПКВ, т.е. возникает явление ОТК. Эффективная энергия активации  $E$  процесса составляет  $2.2 \pm 1$  ккал моль<sup>-1</sup>, что характерно для поверхностного процесса. Следовательно, обнаруженное явление ОТК определяется состоянием поверхности Pd. В образце, обработанном воспламенениями, были обнаружены дефекты в виде отверстий, которые ориентированы по фигурам травления. В этом процессе частицы PdO образуются при окислении поверхности Pd и разлагаются до Pd и O<sub>2</sub> при температуре продуктов горения. Таким образом, Pd расходуется в реакции химического травления с активными промежуточными продуктами горения. Это по существу исключает применение палладия в устройствах зажигания.

Было показано, что при суммарных давлениях до 200 Торр области каталитического воспламенения на поверхностях Rh и Pd шире для смесей 2H<sub>2</sub> + O<sub>2</sub>, чем для смесей (H<sub>2</sub> + CН<sub>4</sub>)<sub>стехиом</sub> + O<sub>2</sub> и (H<sub>2</sub> + C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>)<sub>стехиом</sub> + O<sub>2</sub>; смеси, содержащие более 50% углеводородов, не воспламеняются. Такое поведение напрямую связано с образованием углеродсодержащей пленки на поверхности благородного металла. Топливо в смесях расходуется в результате темновой реакции. При получении углеродных нанотрубок таким методом благородный металл играет одновременно роль катализатора роста наноструктур и нагревательного элемента; для последнего необходимо наличие в газовой смеси водорода и кислорода. Было показано, что темновая реакция в смеси (80% H<sub>2</sub> + 20% C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>)<sub>стехиом</sub> + O<sub>2</sub> приводит к образованию углеродных нанотрубок с диаметром в диапазоне 10-100 нм.

## Литература к Главе II

- [1] Davy H. Some new experiments and observations on the combustion of gaseous mixtures with an account of a method of preserving a continuous light in mixtures of inflammable gases and air without flame. 1817. Phil. Trans. R. Soc. London A. V. 107. P.77.
- [2] Lee J., Trimm D. L. Catalytic combustion of methane. Fuel Processing Technology. 1995. V. 42. P. 339.
- [3] Deutschmann O., Maier L. I., Riedel. U. et al. Hydrogen assisted catalytic combustion of methane on platinum. Catalysis Today. 2000. V. 59. P.141.
- [4] Lyubovsky M., Karim H., Menacherry P. et al. Complete and partial catalytic oxidation of methane over substrates with enhanced transport properties. Catalysis Today. 2003. V. 83. P. 183.
- [5] Salomons S., Hayes R. E., Poirier M. et al. Flow reversal reactor for the catalytic combustion of lean methane mixtures. Catalysis Today. 2003. V. 83. P. 59.
- [6] Lampert J. K., Kazia M. S., and Farrauto R. J. Palladium catalyst performance for methane emissions abatement from lean burn natural gas vehicles. Applied catalysis B: Environmental. 1997. V. 14. P. 211.
- [7] IAEA SAFETY STANDARDS SERIES. *Design of Reactor Containment Systems for Nuclear Power Plants* SAFETY GUIDE. No. NS-G-1.10. 2004. 127 p.
- [8] Frennet A. Chemisorption and exchange with deuterium of methane on metals. Catal. Rev.- Sci. Eng. 1974. V. 10, P. 37.
- [9] Cullis C. F., Willatt B. M. Oxidation of methane over supported precious metal catalysts. Journal of Catalysis. 1983. V. 83. P. 267-281.
- [10] Hicks R. F., Qi H., Young M. L., Lee R. G. Structure sensitivity of methane oxidation over platinum and palladium. Journal of Catalysis. 1990. Vol. 122. pp. 280-291.
- [11] Hayes R. E, Kolaczkwskii S., Lib P., Awdryb S., The palladium catalyzed oxidation of methane: reaction kinetics and the effect of diffusion barriers. Chemical Engineering Science. 2001. Vol. 56. pp. 4815-4830.
- [12] Choudhury S., Sasikala R., Saxena V., Kumar-Aswalb D., Bhattacharyac D. A new route for the fabrication of an ultrathin film of a PdO– TiO<sub>2</sub> composite photocatalyst. Dalton Trans. 2012. Vol. 41. P. 12090.
- [13] Nilsson P. O., Shivaraman M. S. Optical properties of PdO in the range of 0.5–5.4 eV. J. Phys. C: Solid State Phys. 1979. Vol. 12. pp. 1423-1427.
- [14] Ling F., Chika Anthony O., Xiong Q., Luo M., Pan X., Jia L., Huang J., Sun D., Li Q. PdO/LaCoO<sub>3</sub> heterojunction photocatalysts for highly hydrogen production from

- formaldehyde aqueous solution under visible light. *Int. J. of Hydrogen Energy*. 2016. Vol. 41. pp. 6115-6122. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2015.10.036
- [15] Diaz C., Valenzuela M. L., Rios C., Segovia M. Oxidation facility by a temperature dependence on the noble metals nanostructured  $M^{\circ}/M_xO_y$  phase products using a solid state method: the case of Pd. *Journal of the Chilean Chemical Society*. 2016. Vol. 61. No. 4. <http://dx.doi.org/10.4067/S0717-97072016000400024>
- [16] Rodionov I. D., Rodionov A. I.; Vedeshin L. A., Vinogradov A. N., Egorov V.V., Kalinin A. P. Airborne hyperspectral systems for solving remote sensing problems. *Izvestiya Atmospheric and Oceanic Physics*. 2014. Vol. 50. No. 9. pp. 989-1003. DOI: 10.1134/S0001433814090175
- [17] Vinogradov A. N., Egorov V. V., Kalinin A. P., Rodionov A. I., Rodionov I. D. A line of aviation hyperspectrometers in the UV, visible, and near-IR ranges. *Journal of Optical Technology*. 2016. Vol. 83. No. 4. pp. 237-243. <https://doi.org/10.1364/JOT.83.000237>
- [18] Kalinin A. P., Orlov A. G., Rodionov A. I., Troshin K. Ya. Demonstration of the possibilities to study combustion and explosion processes on the base of hyperspectral remote sensing. *Physical-Chemical Kinetics in Gas Dynamics*. 2009. Vol. 8. [http://physics.nist.gov/PhysRefData/ASD/lines\\_form.html](http://physics.nist.gov/PhysRefData/ASD/lines_form.html) (in Russian)
- [19] Rubtsov N. M., Seplyarskii B. S., Troshin K. Ya., Chernysh V. I., Tsvetkov G. I. Investigation into Spontaneous Ignition of Hydrogen–air Mixtures in a Heated Reactor at Atmospheric Pressure by High-speed Cinematography. *Mendeleev Communications*. 2012. Vol. 22. No. 4. pp. 222-224. DOI: 10.1016/j.mencom.2012.07.001
- [20] Rubtsov N. M., Seplyarskii B. S., Troshin K. Ya., Tsvetkov G. I., Chernysh V. I. High-speed color cinematography of the spontaneous ignition of propane–air and n-pentane–air mixtures. *Mendeleev Communications*. 2011. Vol. 21. No. 3. pp. 31-33. DOI: 10.1016/j.mencom.2011.01.013
- [21] Rubtsov N. M., Chernysh V. I., Tsvetkov G. I., Troshin K. Ya., Shamshin I. O. Ignition of hydrogen–air mixtures over Pt at atmospheric pressure. *Mendeleev Communications*. 2017. Vol. 27. No. 3. pp. 307-309. <https://doi.org/10.1016/j.mencom.2017.05.031>
- [22] Rubtsov N.M., Vinogradov A.N., Kalinin A.P., Rodionov A. I., Chernysh V.I. Cellular combustion and delay periods of ignition of a nearly stoichiometric  $H_2$ –air mixture over a platinum surface. *Mendeleev Communications*. 2016. Vol. 26. No. 2. pp. 160-162. DOI: 10.1016/j.mencom.2016.03.027
- [23] Cashdollar K. L., Zlochower I. A., Green G. M., Thomas R. A., Hertzberg M. Flammability of Methane Propane and Hydrogen Gases. *Journal of Loss Prevention in the Process Industries*. 2000. Vol. 13. No. 3. pp. 327-340. DOI: 10.1016/S0950-4230(99)00037-6

- [24] Lewis B., Von Elbe G. Combustion, Explosions and Flame in Gases. New York, London. Acad. Press. 1987.
- [25] С.М.Репинский, Введение в физическую химию поверхности твёрдых тел, Новосибирск, Наука, Сибирская Издательская Компания, 1993.
- [26] Kristinsdóttir L; Skúlason E. A systematic DFT study of hydrogen diffusion on transition metal surfaces Surface Science. 2012. Vol. 606. No. 17-18. pp. 1400- 1404. DOI: 10.1016/j.susc.2012.04.028
- [27] Rothman L. S., Gordon I. E., Babikov Y., Barbe A., Chris Benner D., et al. The HITRAN 2012 Molecular Spectroscopic Database. Journal of Quantitative Spectroscopy & Radiative Transfer. 2013. 130. pp. 4-50.
- [28] Rubtsov N. M., Vinogradov A. N, Kalinin A. P., Rodionov A. I., Rodionov I. D., Troshin K. Ya, Tsvetkov G. I., Chernysh V. I. High Speed Multidimensional Optical Complex in Research of ignition and combustion features of 40% H<sub>2</sub> – air mix in the presence of platinum. Physical- Chemical Kinetics in Gas Dynamics. 2016. Vol. 17. No. 1. <http://chemphys.edu.ru/issues/2016-17-1/articles/615/>
- [29] Stützer R. G., Kraus S., Oswald M. Characterization of Light Deflection on Hot Exhaust Gas for a LIDAR Feasibility Study. Conference 4th Space Propulsion. 2014. <https://www.researchgate.net/publication/263586493>.
- [30] Icitaga T. Emission spectrum of the oxy-hydrogen flame and its reaction mechanism. (1) Formation of the Activated Water Molecule in Higher Vibrational States. The Review of Physical Chemistry of Japan. 1939. Vol. 13f. No. 2. pp. 96–107.
- [31] Rubtsov N. M., Chernysh V. I., Tsvetkov G. I., Troshin K. Ya, Shamshin I. O., Kalinin A.P. The features of hydrogen ignition over Pt and Pd foils at low pressure. Mendeleev Communications. 2018. V. 28. P. 216. <https://doi.org/10.1016/j.mencom.2017.05.031>
- [32] Tang C., Zhang Y., Huang Z., Progress in combustion investigations of hydrogen enriched hydrocarbons. Renewable and Sustainable Energy Reviews. 201. Vol. 30. P. 195.
- [33] Knyazkov D. A., Shvartsberg V. M., Dmitriev A. M., Osipova K. N., Shmakov A. G., Korobeinichev O.P., Burluka, A. Combustion Chemistry of Ternary Blends of Hydrogen and C1–C4 Hydrocarbons at Atmospheric Pressure. Combustion, Explosion, and Shock Waves. 2017. Vol. 53. No. 5. P. 491. DOI: 10.1134/S001050821705001X
- [34]. Biswas S., Tanvir S., Wang H., Qiao, L. On ignition mechanisms of premixed CH<sub>4</sub>/air and H<sub>2</sub> /air using a hot turbulent jet generated by pre-chamber combustion. Applied Thermal Engineering. 2016. Vol. 106. P. 925. DOI: 10.1016/j.applthermaleng.2016.06.070

- [35] Cho E.-S., Chung S. H. Improvement of flame stability and NO<sub>x</sub> reduction in hydrogen-added ultralean premixed combustion. *Journal of Mechanical Science and Technology*. 2009. Vol. 23. No. 3. P. 650. DOI: 10.1007/s12206-008-1223-x
- [36] Razali H., Sopia, K., Mat S. Green fuel: 34% reduction of hydrocarbons via hydrogen (Al+HCl) blended with gasoline at maximum torque for motorcycle operation. *ARNP Journal of Engineering and Applied Sciences*. 2015. Vol. 10. No. 17. P. 7780.
- [37] Flores R. M., McDonell V. G., Samuelsen G. S. Impact of Ethane and Propane Variation in Natural Gas on Performance of a Model Gas Turbine Combustor. *J. Eng. Gas Turbines Power*. 2003. Vol. 125. No. 3. P. 701. <https://doi.org/10.1115/1.1584480>
- [38] Hassan H., Khandelwa, B. Reforming Technologies to Improve the Performance of Combustion Systems. *Aerospace*. 2014. Vol. 1. P. 67. DOI: 10.3390/aerospace1020067
- [39] Xiong H., Wiebenga M. H., Carrillo C., Gaudet J. R., Pham H. N., Kunwar D. et. al. Design considerations for low-temperature hydrocarbon oxidation reactions on Pd based catalysts. *Applied Catalysis B: Environmental*. 2018. Vol. 236. No. 15. P. 436. DOI: 10.1016/j.apcatb.2018.05.049
- [40] N. M. Rubtsov, A. P. Kalinin, G. I. Tsvetkov, K. Ya. Troshin, and A. I. Rodionov, Experimental Study of Methane Combustion over Metallic Palladium upon Flame Penetration through Obstacles *Russ. J. Phys. Chem. B*, 2018, V.12, P.1017.
- [41] Persson K., Pfefferle L. D., Schwartz W., Ersson A., Jaras S.G. Stability of palladium-based catalysts during catalytic combustion of methane: The influence of water, *Applied Catalysis B: Environmental*. 2007. Vol. 74. P. 242. DOI: 10.1016/j.apcatb.2007.02.015
- [42] Rubtsov N. M. *The Modes of Gaseous Combustion*, Cham, Switzerland, Springer International Publishing. 2016. DOI: 10.1007/978-3-319-25933-8
- [43] A. A. Borisov, N. M. Rubtsov, G. I. Skachkov, and K. Ya. Troshin, Gas-phase spontaneous ignition of hydrocarbons, *Russ. J. Phys. Chem. B*, 2012, V.6, P.517.
- [44] K. Ya. Troshin, I. O. Shamshin, V. A. Smetanyuk, and A. A. Borisov, Self-Ignition and Combustion of Gas Mixtures in a Medium with Vortex Flow, *Russ. J. Phys. Chem. B*, 2017, V.11, P.952. <https://doi.org/10.7868/S0207401X17110115>
- [45] I. D. Rodionov, A. I. Rodionov, L. A. Vedeshin, et al., *Issled., Zemli Kosmosa*, 2013, No. 6, P.81.
- [46] A. N. Vinogradov, V. V. Egorov, A. P. Kalinin, A. I. Rodionov, and I. D. Rodionov, Hyperspectrometer for the 900–1700 nm near-infrared region, *J. Opt. Technol.*, 2017, V.84, P.683.
- [47] Markstein G. H. Cell structure of propane flames burning in tubes. *The Journal of Chemical Physics*. 1949. Vol. 17. p. 428. <https://doi.org/10.1063/1.1747278>

- [48] Я.Б.Зельдович, *Теория горения и детонации газов*, Москва, Изд-во АН СССР, 1944.
- [49] А.П. Крешков, *Фундаментальные основы аналитической химии, Качественный анализ*, Москва, Изд-во "Химия". 1970. Т. 3.
- [50] N. M. Rubtsov, A. N. Vinogradov, A. P. Kalinin, et al., Gas dynamics and kinetics of the penetration of methane–oxygen flames through complex obstacles, as studied by 3D spectroscopy and high-speed cinematography, *Mendeleev Commun.*, 2017, V.27, P.192.
- [51] Naboko I. M., Rubtsov N. M., Seplyarskii B. S., Troshin K. Ya., Tsvetkov G. I., Chernysh V. I., Cellular combustion at the transition of a spherical flame front to a flat front at the initiated ignition of methane–air, methane–oxygen and n-pentane–air mixtures. *Mendeleev Commun.* 2013. V. 23. No. 6. P. 358-360. DOI: 10.1016/j.mencom.2013.11.020
- [52] Fisher M. Safety aspects of hydrogen combustion in hydrogen energy systems. *Int. J. Hydrogen Energy.* 1986. Vol. 11. pp. 593-601. 236
- [53] Welch A. B., Wallace J. S. Performance Characteristics of a Hydrogen- Fueled Diesel Engine with Ignition Assist. SAE Paper 902070. 1990. DOI:10.4271/902070
- [54] Kumar R. K. Ignition of hydrogen-oxygen- diluent mixtures adjacent to a hot, non-reactive surface. *Combustion and Flame.* 1989. Vol. 75. pp. 197-215.
- [55] Silver R. S. The Ignition of Gaseous Mixtures by Hot Particles. *The Philosophical Magazine and Journal of Science.* 1937. 23(156). pp. 633-657.
- [56] Brady K. B. Ignition Propensity of hydrogen/air mixtures in the presence of heated platinum surfaces. Master of Science Thesis. Department of Mechanical and Aerospace Engineering. Case Western Reserve University. January 2010.
- [57] Rinnemo, M., Deutschmann O., Behrendt F., Kasemo B. Experimental and numerical investigation of the catalytic ignition of mixtures of hydrogen and oxygen on platinum. *Combustion and Flame.* 1997. 111. pp. 312-326. DOI:10.1016/S0010-2180(97)00002-3
- [58] Menon S. K., Boettcher P.A., Ventura B., Blanquart G., Shepherd J.E. Investigation of hot surface ignition of a flammable mixture. Western States Section of the Combustion Institute (WSSCI). Arizona University, Tempe, Paper # 12S-39. 2012.
- [59] Dong-Joon Kim Ignition Temperature of Hydrogen/Air Mixture by Hot Wire in Pipeline. *Fire Science and Engineering.* 2014. Vol. 28. No. 4. pp. 8-13. DOI: 10.7731/KIFSE.2014.28.4.008
- [60] *Таблицы физических величин*, Справочник, п/ред И.К.Кикоина, Атомиздат, Москва, 1976.
- [61] Г.И.Марчук, *Методы вычислительной математики*, Москва, Наука, 1989.

- [62] Rubtsov N. M., Kotelkin V. D., Karpov V. P. The transition of flame propagation from isothermal mode to the mode of chain processes with non-linear chain branching. *Kinetics and Catalysis*. 2004. Vol. 45. No. 1. pp. 3-11.
- [63] Н.Н.Семёнов. *О некоторых проблемах химической кинетики и реакционной способности*, 2-е изд., Москва, Изд-во АН СССР, 1958.
- [64] Montgomery D. C., Peck E. A., Vining G. *Introduction to linear regression analysis*. 5th ed. John Wiley@Sons Inc., Wiley Series in probability and statistics, Hoboken, New Jersey, US. 2012. 659 p.
- [65] А.Г.Мержанов, Б.И.Хайкин, *Теория волн горения в гомогенных средах*, Черногловка, ИСМАН, 1992.
- [66] Warnatz J, Maas U and Dibble C. *Combustion. Physical and chemical aspects, modeling, experiments, formation of pollutants*. Berlin: Springer; 2001.
- [67] Azatyan V.V, Pyatnitskii Y.I and Boldyreva N.A. Detection of chemoluminescence during oxidation of hydrogen-containing compounds on the surface of platinum metals. *Rus J Fiz Khim A*, 1988, V.72, P. 235.
- [68] Azatyan V.V. Heterophase development of chains in processes of combustion and pyrolysis. *Rus J Fiz Khim A*, 1998, V.72, P. 199.
- [69] Rubtsov N.M, Borisov A.A, Skachkov G.I and Troshin K.Ya. On The Features of the Negative Temperature Coefficient Phenomenon in Combustion of n-Pentane-Air Mixtures. *Int J Chem and Proc Eng Res*, 2014, V.1, P.51. <https://doi.org/10.18488/journal.65/2014.1.6/65.6.51.58>
- [70] Naidja A, Krishna C.R, Butcher T, Mahajan D., Cool flame partial oxidation and its role in combustion and reforming of fuels for fuel cell systems, *Prog. Energy Comb. Science*, 2003, V.29, P.155. [https://doi.org/10.1016/S0360-1285\(03\)00018-2](https://doi.org/10.1016/S0360-1285(03)00018-2).
- [71] Hartmann L., Lucka K. and Köhne H., Mixture preparation by cool flames for diesel-reforming technologies. *J. Pow. Sources*, 2003, V.118, P. 286. [https://doi.org/10.1016/S0378-7753\(03\)00100-9](https://doi.org/10.1016/S0378-7753(03)00100-9)
- [72] Griffiths J.F., MacNamara J.P., Sheppard C.G.W., Turton D.A., Whitaker B.J., The relationship of knock during controlled autoignition to temperature inhomogeneities and fuel reactivity, *Fuel*, 2002, V. 81, P. 2219. [https://doi.org/10.1016/S0016-2361\(02\)00134-5](https://doi.org/10.1016/S0016-2361(02)00134-5)
- [73] Qi Y., Wang Z., Wang J., He X., Effects of thermodynamic conditions on the end gas combustion mode associated with engine knock, *Combust. Flame*, 2015, V. 162, P. 4119. <https://doi.org/10.1016/j.combustflame.2015.08.016>
- [74] Farrell J.T., Cernansky N.P., Dryer F.L., Law C.K., Friend D.G., Hergart C.A., McDavid R.M., Patel A.K., Mueller C.J. and Pitsch H., Development of an experimental database and

- kinetic models for surrogate diesel fuels, SAE Technical Paper, 2007, 2007-01-0201.
- [75] Kuwahara K., Tada T., Furutani M., Sakai Y., Ando H., Chemical kinetics study on two-stage main heat release in ignition process of highly diluted mixtures. SAE Int. J. Engines , 2013, V.6, P. 520. <https://doi.org/10.4271/2013-01-1657>.
- [76] Shibata G., Oyama K., Urushihara T., Nakano T., The effect of fuel properties on low and high temperature heat release and resulting performance of an HCCI engine, SAE World Congress, 2004, 2004-01-0553. <https://doi.org/10.4271/2004-01-0553>
- [77] Ju Y, Sun W., Burke M.P., Gou X., Chen Z., Multi-timescale modeling of ignition and flame regimes of n-heptane-air mixtures near spark assisted homogeneous charge compression ignition conditions, Proc. Combust. Inst., 2011, V.33, P.1245. <https://doi.org/10.1016/j.proci.2010.06.110>
- [78] Pan J., Wei H., Shu G., Chen Z., Zhao P., The role of low temperature chemistry in combustion mode development under elevated pressures, Combust. Flame, 2016, V.174, P. 179. <https://doi.org/10.1016/j.combustflame.2016.09.012>
- [79] Saytzev S.G. and Soloukhin R.I., Study of combustion of adiabatically heated gas mixture. Proc. Eighth Int. Symp. on Combustion, 1962, P. 2771.
- [80] Livengood J.C. and Leary W.A., Autoignition by rapid compression. Ind. and Engin. Chem., 1951, V.43, P. 2797.
- [81] Rubtsov N.M., Seplyarskii B.S., Troshin K.Ya., Chernysh V.I. and Tsvetkov G.I., Investigation into spontaneous ignition of hydrogen–air mixtures in a heated reactor at atmospheric pressure by high-speed cinematography, Mend. Commun, 2012, V.22, P. 222. <https://doi.org/10.1016/j.mencom.2012.07.001>
- [82] Troshin K.Ya., Shamshin I.O., Smetanyuk V.A. and Borisov A.A., Self-Ignition and Combustion of Gas Mixtures in a Medium with Vortex Flow. Russ J Phys Chem B, 2017, V.11, P. 952. <https://doi.org/10.1134/S1990793117060112>
- [83] Borisov AA, Knorre VG, Kudryashova EL, Skachkov GI, and Troshin KYa, On temperature measurement in an induction period of the ignition of homogeneous gas mixtures in rapid mixture injection static setup. Rus J Phys Chem B, 1998, V.17, P. 80.
- [84] Rubtsov N.M., Chernysh V.I., Tsvetkov G.I., Troshin K.Ya. and Shamshin I.O., Ignition of hydrogen–air mixtures over Pt at atmospheric pressure. Mend. Commun., 2017, V.27, P.307. <https://doi.org/10.1016/j.mencom.2019.07.039>
- [85] van Kampen JF. Acoustic pressure oscillations induced by confined turbulent premixed natural gas flames. PhD thesis. University of Twente: Enschede The Netherlands; 2006. ISBN 90-365-2277-3.

- [86] Я.Б.Зельдович, Г.А.Баренблатт, В.Б.Либрович, Д.В.Махвиладзе, *Математическая теория распространения пламени*, Наука, Москва, 1980.
- [87] Goates CB. Analytical Expressions for Acoustic Radiation Modes of Simple Curved Structures. Theses and Dissertations. Dept of Phys and Astr Brigham Young University 2019; 7494. <https://scholarsarchive.byu.edu/etd/7494>.
- [88] Strutt JW. *The Theory of Sound*, 2<sup>nd</sup> ed. V.2. London Macmillan and Co: New York; 1894.
- [89] Serra-Maia R, Bellier M, Chastka S, Tranhuu K, Subowo A, Rimstidt JD, Usov PM, Morris AJ and Michel FM. Mechanism and Kinetics of Hydrogen Peroxide Decomposition on Platinum Nanocatalysts. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2018, V.10, P.21224. <https://doi.org/10.1021/acsami.8b02345>
- [90] Chaston JC. Reaction of Oxygen with the Platinum Metals. The oxidation of platinum, *Platinum Metals Rev.*, 1964, V.8, P. 50.
- [91] Rubtsov NM, Chernysh VI, Tsvetkov GI, Troshin KYa and Shamshin IO. Ignition of hydrogen–methane–air mixtures over Pd foil at atmospheric pressure. *Mend Commun*, 2019, V.29, P.469. <https://doi.org/10.1016/j.mencom.2017.05.031>
- [92] Deutschmann O, Schmidt R, Behrendt F, Warnatz J. Numerical modeling of Catalytic Ignition. *Proc. Combust. Inst.*, 1996, V.26, P. 1747.
- [93] Rubtsov N.M., Tsvetkov G.I., Chernysh V.I., Troshin K.Ya., Features of hydrogen and deuterium ignition over noble metals at low pressures. *Comb. Flame*, 2020, V.218, P. 179. <https://doi.org/10.1016/j.combustflame.2020.05.006> .
- [94] Rubtsov N.M., *Key Factors of Combustion. From Kinetics to Gas Dynamics*. Springer International Publishing; 2017.
- [95] Posvyanskii VS. Velocity and Propagation Limits of Isothermal Flames. PhD These. Inst. of Chemical Physics USSR: Moscow; 1976 (in Russian).
- [96] Nicoud F., Conservative High-Order Finite-Difference Schemes for Low-Mach Number Flows. *J. Comput .Phys.*, 2000, V.158, P. 71. <https://doi.org/10.1006/jcph.1999.6408>
- [97] Д.И.Абуггов, В.М.Бобылев, *Теория и расчеты твёрдотопливных ракетных двигателей*, Москва, Машиностроение, 1987.
- [98] Lighthill M.J., On Sound Generated Aerodynamically. II. Turbulence as a Source of Sound. *Proc. R. Soc. Lond. A*, 1954, V.222, P. 1.
- [99] Backstrom G., *Simple Fields of Physics by Finite Element Analysis*. GB Publishing; 2005.

- [100] А.С.Соколик, *Самовоспламенение, пламя и детонация в газах*, Москва, Изд-во АН СССР, 1960.
- [101] R. Price, T. EralpErden, E. Crumlin, S. Rani, S. Garcia, R. Smith, L. Deacon, C. Euaruksakul, and G. Held, The partial oxidation of methane over Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst nanoparticles studied in-situ by near ambient-pressure x-ray photoelectron spectroscopy, *Topics in Catalysis*, 2016, V.59, P.516.
- [102] N. N. Greenwood, A. Earnshaw, *Chemistry of the Elements*. Oxford: Pergamon Press, 1984.
- [103] C. Lai, Q. Guo, X.-F. Wu, D.H. Reneker, H. Hou, Growth of carbon nanostructures on carbonized electrospun nanofibers with palladium nanoparticles. *Nanotechnology*, 2008, V.19, P.195303.
- [104] M.A. Atwater, J. Phillips, Z.C. Leseman, The effect of powder sintering on the palladium-catalyzed formation of carbon nanofibers from ethylene-oxygen mixtures, *Carbon*, 2010, V.48, P.1932.
- [105] F. Nitze , *Synthesis and characterization of palladium based carbon nanostructure-composites and their clean energy application*, Doctoral Thesis, 2013, Department of Physics, Umeå University, Sweden.
- [106] <https://tehtab.ru/Guide/GuidePhysics/GuidePhysicsHeatAnd Temperature/Heatexpansion Coefficient/linearExtensionManyMaterials/>

### **Глава III.**

#### **Особенности горения смесей водород-метан-воздух над поверхностями благородных металлов**

Глава III посвящена установлению закономерностей каталитического воспламенения, в основном, смесей H<sub>2</sub> – метан; в ряде экспериментов метан был заменен на этан, этилен и н–пентан.

Далее авторы будут постоянно акцентировать внимание читателя на описании процедур обработки проволок и фольг из благородных металлов, которые были проведены для обеспечения воспроизводимости измерений, описанных в этой книге.

Напомним важное замечание, сделанное в начале Главы I. Поскольку количественные характеристики процессов воспламенения каталитической поверхностью исследуются ниже, становится важным контролировать состояние поверхности. Однако обеспечить контроль на микроуровне для макрообразца невозможно. В настоящем исследовании одни и те же образцы проволок и фольг были изготовлены из одного и того же слитка Pt (и Pd),

а покрытия Rh и Ru были нанесены из одних и тех же коммерческих образцов жидких реагентов одним и тем же ювелиром. Поскольку теплотери на концах образца, где прикреплены контакты, играют заметную роль, использовали образцы достаточной (и одинаковой) длины и толщины, чтобы теплотери не повлияли на результаты экспериментов. Таким образом, длина и диаметр используемых ниже проволок таковы, что увеличение их длины и уменьшение диаметра не влияли на значения измеренных пределов каталитического воспламенения.

Экспериментальное определение температур воспламенения и эффективных энергий активации воспламенения смесей  $(40 \div 70\% \text{H}_2 + 60 \div 30\% \text{CH}_4)_{\text{стехиом}} + \text{воздух}$  проводили при  $1 \div 2$  атм в диапазоне температур  $20 \div 300$  °С в статических условиях в установке быстрого напуска. Исследование было направлено как на установление каталитической эффективности Rh как перспективного инициатора пламени, так и на выявление факторов, определяющих значения эффективных энергий активации, а также на выяснение того, существует ли явление ОТК при воспламенении.

Показано, что в реакторе, обработанном воспламенениями, температура воспламенения смеси  $70\% \text{H}_2 + 30\% \text{метан} + \text{воздух}$  над поверхностью родия составляет  $62$  °С. Полученный результат указывает на потенциал использования родиевого катализатора для значительного снижения температуры каталитического воспламенения топлив на основе смесей водорода и метана. Выявлено критическое условие для объемной реакции воспламенения топлив водород - метан: объемный процесс происходит при  $45\% \text{H}_2$ , но он отсутствует при  $\leq 40\% \text{H}_2$ . Если  $\text{H}_2 \leq 40\%$ , происходит только медленная поверхностная реакция, это явление качественно описывается нашими расчетами в Главе 1 §5. Выявлено, что эффективные энергии активации как ВПКВ, так и НПКВ смесей  $\text{H}_2 + \text{метан}$  в диапазоне линейности примерно равны  $(2.5 \pm 0.6)$  ккал/моль; это означает, что ключевые реакции, ответственные за возникновение “верхнего” и “нижнего” пределов каталитического воспламенения почти наверное, одни и те же.

Показано, что для катализатора Rh/Pd процесс развития цепи, скорее всего, имеет гетерогенный характер, поскольку эффективная энергия активации составляет  $< 3$  ккал/моль. Экспериментальное определение температур воспламенения и эффективных энергий активации воспламенения смесей  $5 \div 40\% \text{H}_2 - \text{воздух}$  и  $(30 \div 70\% \text{H}_2 + 70 \div 30\% \text{C}_2\text{H}_6$  (и  $\text{C}_2\text{H}_4))_{\text{стехиом}} + \text{воздух}$  над Rh и Pd при 1 атм проводили в диапазоне температур  $20 \div 300$  °С в статических условиях с целью сравнения каталитической эффективности Rh и Pd и установления факторов, определяющих значения эффективных энергий активации. Показано, что полученные значения эффективной энергии активации находятся во взаимном согласии и характерны для поверхностного характера действия Rh; Rh более

каталитически активен, чем Pd. Были определены ключевые особенности каталитического воспламенения на металлическом родии и палладии в серии смешанных топлив: а именно водород + синтез-газ и водород + углеводород (этан, этилен, пропан, пентан) + воздух, чтобы установить границы областей каталитического воспламенения, зависимости эффективных энергий активации воспламенения от природы углеводород и роль процессов темнового окисления. Выяснилось, что в условиях наших экспериментов определяющим фактором каталитического воспламенения является не химическая природа катализатора, а содержание углеводорода C<sub>2</sub> в смеси с H<sub>2</sub>. Пределы каталитического воспламенения синтез-газа над Rh/Pd качественно отличаются от зависимостей для горючих водород-углеводород: зависимость НПКВ имеет отчетливый максимум, что указывает на сложный механизм каталитического процесса; зависимость Аррениуса  $\ln[H_2]_{lim} \text{ on } 1/T$  очевидно, не выполняется. Следовательно, следует уточнить интерпретацию ВПКВ и НПКВ, приведенную в литературе. Большие периоды задержки каталитического воспламенения смесей водород– n-пентан (десятки секунд) и отсутствие зависимости периодов от начальной температуры позволяют сделать вывод, что каталитическое воспламенение смесей водород– n-пентан определяется переносом молекул углеводородной смеси на поверхность (и по поверхности) каталитической проволоки.

С целью установления зависимости пределов каталитического воспламенения над Pt от температуры и выявления особенностей воспламенения смесей водород-метан над Pt в постоянном электрическом поле при отсутствии разряда проведены экспериментальные исследования горения смесей водород-метан при низких давлениях над поверхностью Pt при суммарных давлениях от 20 до 180 Торр и начальных температурах 400÷600°С. Показано, что пределы воспламенения смесей 2H<sub>2</sub> + O<sub>2</sub> и (80% H<sub>2</sub> + 20% CH<sub>4</sub>)<sub>стехиом</sub> + O<sub>2</sub> над Pt проволокой не зависят от приложенного напряжения до 1200 В без разряда. Установлено, что для смесей (80% H<sub>2</sub> + 20% CH<sub>4</sub>)<sub>stoich</sub> + O<sub>2</sub> применение электрического поля (1200 В) приводит к исчезновению из реакционного объема частиц, содержащих Pt, образовавшихся в результате разложения летучего оксида платины в газовой фазе, что указывает на то, что эти частицы заряжены. Это может быть связано с явлением хемионизации, наблюдаемым при сгорании углеводородов. Показано, что при сгорании смеси (80%H<sub>2</sub> + 20%CH<sub>4</sub>)<sub>стехиом</sub> + O<sub>2</sub> углеродные нанотрубки практически не образуются в отличие от смеси (H<sub>2</sub> + C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>)<sub>стехиом</sub> + O<sub>2</sub>.

Ключевые слова: каталитический, воспламенение, предел, родий, палладий, платина, водород, метан, кислород, воздух, кинетика, хемионизация

## **§1. Пределы воспламенения смесей водород -метан воздух над металлическим ридием при давлении до 2 атм**

Смешанные топлива водород-углеводород привлекают внимание в качестве альтернативных видов топлива для производства энергии по двум основным причинам. Первая причина связана с повышением эффективности смешанного топлива метан-водород, что приводит к улучшению характеристик устройств,использующих горение, увеличению длительности их использования и снижению выбросов загрязняющих веществ при использовании бедных горючим смесей в стационарных и мобильных системах. Вторая причина связана с развитием водородной энергетики и перспективой использования  $H_2$  в топливных элементах и устройствах, использующих горение [1, 2].

С коммерциализацией новых водородных технологий проблема водородной безопасности приобретает все большее значение. Известно, что взрывоопасные концентрации  $H_2$  в смеси с воздухом составляют от 4% до 75 об.%, таким образом, транспортировка и хранение  $H_2$  опасны в широком диапазоне его концентраций. В [3] показано, что по мере увеличения содержания метана в смеси водород-метан верхний концентрационный предел горения такой смеси заметно уменьшается; это делает смесь намного безопаснее [4], т.е. смеси метан-водород более перспективны для использования. В [5] установлено, что природный газ и водород могут быть смешаны в двигателе непосредственно во время его работы. Метановодородная смесь «Хайтан» была предложена в США [6]. Цифра в хайтановой маркировке означает долю водорода в смеси: НУ-5 = 5% (для бензиновых автомобилей) и НУ-7 = 7% (для дизельных автомобилей). Объемная доля  $H_2$  в смеси может достигать до 20% и даже до 32%, как это было осуществлено в газовом двигателе Cummins-Westport. Теоретически и экспериментально было подтверждено, что добавление водорода значительно повышает экологическую безопасность и экономичность двигателя [7].

Проблемы безопасности производства, транспортировки и хранения водородно-углеводородного топлива необходимо решать до начала их широкого использования. Одной из основных проблем является случайное воспламенение [8]. Одним из возможных источников возгорания является горячая поверхность. Таким образом, необходимо иметь возможность предотвращать и контролировать условия, при которых воспламенение происходит, когда горючая смесь подвергается воздействию горячей поверхности. Каталитическое горение чистого водорода также представляет интерес, поскольку котлы, использующие этот принцип, работают при относительно

низких температурах и могут генерировать тепло для бытовых нужд без существенных выбросов  $\text{CO}_2$  и  $\text{NO}_x$  [9]. Катализаторы горения должны обладать способностью накапливать кислород и термостабильностью; они должны обеспечивать окисление топлива без взрыва. Это достигается с использованием благородных металлов [10]. Благородные металлы по-разному влияют на воспламеняемость смесей водород-метан. Экспериментально установлено, что Pd фольга воспламеняет смеси ( $30 \div 60\% \text{H}_2 + 70 \div 40\% \text{CH}_4$ )<sub>стех</sub> + воздух, в то время как Pt фольга не воспламеняет эти смеси до  $450^\circ \text{C}$ . Оценка величины эффективной энергии активации процесса составляет  $3.5 \pm 1$  ккал/моль, что характерно для поверхностных процессов [11]. Также это указывает на заметную роль темновой реакции окисления  $\text{H}_2$  на катализаторе, наблюдаемой непосредственно при низких давлениях [12].

Обнаружено, что измеренная при нагревании реактора температура предела каталитического воспламенения смесей  $30\% \text{CH}_4 + 70\% \text{H}_2 + \text{воздух}$  ( $\theta = 0.9$ ) при давлении 1.75 атм на поверхности палладия, над которой до этого не проводили воспламенений, составляет  $317^\circ \text{C}$ . Эта температура уменьшается после последующих вспышек и при охлаждении реактора составляет  $270^\circ \text{C}$ . Предел воспламенения возвращается к исходному значению после обработки реактора кислородом или воздухом, то есть возникает эффект гистерезиса [13]. Было показано [14], что при сгорании водород-пропан - воздушных смесей ( $\theta = 1$ ) над палладием при общих давлениях  $1 \div 2$  атм. периоды задержки каталитического воспламенения  $\tau$  сначала уменьшаются с понижением температуры; но затем  $\tau$  значения увеличиваются до тех пор, пока не достигается “нижний” предел каталитического воспламенения НПКВ, т.е. существует явление отрицательного температурного коэффициента (ОТК). Было показано, что явление ОТК сильно связано с состоянием поверхности Pd.

Целью работы являлось экспериментальное определение температур и оценка эффективных энергий активации каталитического воспламенения смесей ( $40 \div 70\% \text{H}_2 + 60 \div 30\% \text{CH}_4$ )<sub>стехиом</sub> + воздух над поверхностью металлического родия (Rh) при давлениях  $1 \div 2$  атм. в температурном диапазоне  $20 \div 300^\circ \text{C}$  в статических условиях, чтобы установить каталитическую эффективность Rh как перспективного инициатора горения и выявить факторы, определяющие значения эффективных энергий активации а также выяснить, существует ли явление ОТК при каталитическом воспламенении в исследуемых условиях.

### **Экспериментальная часть**

Эксперименты проводили в статических условиях с газовыми стехиометрическими смесями  $(40 \div 70\% \text{H}_2 + 60 \div 30\% \text{CH}_4)_{\text{стех}} + \text{воздух}$  над поверхностью Rh при  $150 \div 300^\circ\text{C}$ . Стехиометрический состав рассчитывали для суммы топлив. В экспериментах использовали нагреваемый цилиндрический реактор из нержавеющей стали длиной 25 см. и диаметром 12 см, снабженный съёмными крышками и оптическим сапфировым окном в одной из крышек [12]. Точность измерения температуры внутренней поверхности реактора составляла  $0.3^\circ\text{C}$ . Откачанный и нагретый реактор быстро заполняли газовой смесью из буферного объема высокого давления до необходимого давления. Для открытия и закрытия газовых коммуникаций использовали электромагнитный клапан. Регистрацию воспламенения и распространения пламени проводили с помощью цветной высокоскоростной камеры Casio Exilim F1 Pro (частота кадров -  $1200 \text{ c}^{-1}$ ). Видеофайл сохраняли в памяти компьютера и проводили его покадровую обработку [13]. Давление в процессе напуска газа и горения регистрировали прецизионным датчиком давления КАРАТ ДИ, сигнал с которого подавали на АЦП преобразователь и компьютер. Для осуществления каталитического воспламенения использовали проволоку Pd (толщиной 0.3 мм и длиной 80 мм), покрытую слоем Rh толщиной 15  $\mu\text{m}$ . Слой Rh был получен электрохимическим осаждением на Pd проволоку. Выбор Pd в качестве подложки был обусловлен тем, что коэффициент теплового расширения Pd наиболее близок к Rh [14]. Таким образом, проволока Rh/Pd использовалась для воспламенения газовой смеси, при этом температуру проволоки измеряли, включая ее в качестве плеча моста Уитстона и калибруя предварительно по температуре. Сигнал подавали на АЦП преобразователь и компьютер. Перед каждым экспериментом реактор откачивали до 0.1 Торр. Верхний предел каталитического воспламенения ВПКВ определяли как значение температуры первого воспламенения при заданном давлении при подходе со стороны низких температур в не обработанном воспламенениями сосуде. Нижний предел каталитического воспламенения НПКВ определяли как среднее между двумя значениями температуры, при большем из которых воспламенение наблюдалось, а при меньшем - отсутствовало в обработанном вспышками сосуде. Время задержки воспламенения  $\tau$  измеряли как время между окончанием напуска газа и началом воспламенения по кривой давления. Общее давление в реакторе контролировали с помощью образцового вакуумметра, а давление в буферном объеме контролировали с помощью образцового манометра. Использовали химически чистые газы и 99,85% Pd.

## Результаты и обсуждение

Все эксперименты по высокоскоростной регистрации каталитического воспламенения смеси водород -метан-воздух над поверхностью Rh/Pd ( $1200 \text{ c}^{-1}$ ) показали, что начальный очаг воспламенения возникает на поверхности проволоки ([13], Рис.1.1); в последующих экспериментах в тех же условиях место возникновения исходного центра изменяется, подобно каталитическому воспламенению на поверхности Pd, изученному ранее [15].

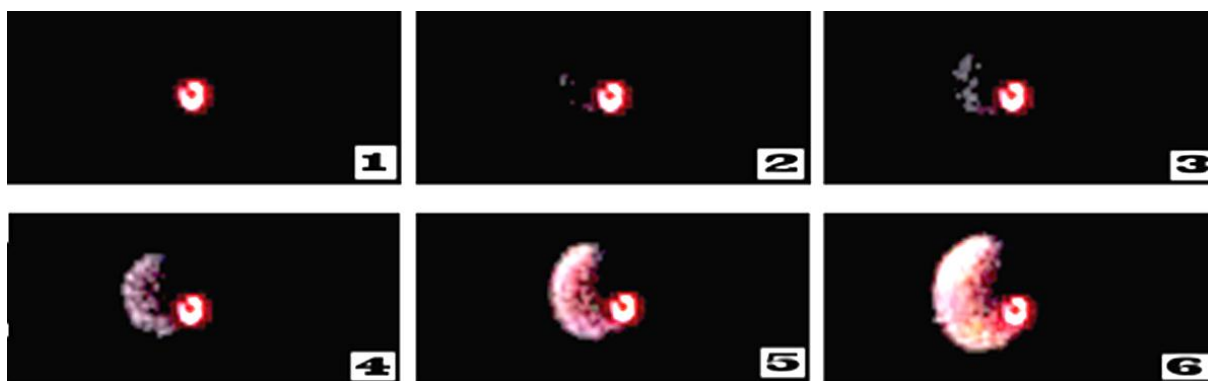


Рис. 1.1

Высокоскоростная цветная регистрация воспламенения и распространения пламени в смеси  $70\% \text{ H}_2 + 30\% \text{ CH}_4 + \text{воздух}$  над проволокой Rh/Pd,  $1200 \text{ c}^{-1}$ ,  $P_0 = 1.7 \text{ атм}$ ,  $T_0 = 71.1 \text{ }^\circ\text{C}$ . Цифры на каждом кадре соответствуют последовательным номерам видеоизображений во время воспламенения.

Таким образом, термическое/каталитическое воспламенение над благородным металлом определяется реакциями адсорбированных активных центров на поверхности. Их скорость зависит как от концентрации поверхностных дефектов с избытком свободной энергии, так и природы катализатора. Весь процесс воспламенения состоит из стадий прогрева проволоки каталитической реакцией, локального зажигания нагретой поверхностью и распространения пламени. Химическая активность различных участков поверхности меняется от одного воспламенения к другому.

Зависимости давления от времени при каталитически инициированном воспламенении воздушной смеси  $45\% \text{ H}_2 + 55\% \text{ CH}_4 + \text{воздух}$  при  $P_0 = 2 \text{ атм}$ . над поверхностью Rh/Pd при трех температурах ( $201 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $189.8 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $181.4 \text{ }^\circ\text{C}$ ) показаны на Рис.1.2. Напомним, что верхний предел каталитического воспламенения ВПКВ - это минимальная температура, при которой происходит воспламенение на необработанной вспышками каталитической поверхности, то есть в “свежем” реакторе [15]. Значение

предела определяется в серии последовательных экспериментов, проводимых с выбранным шагом по давлению или температуре при нагреве реактора.

После того, как ВПКВ достигнут, дальнейшие эксперименты проводят при понижении температуры ниже температуры ВПКВ в уже обработанном вспышками реакторе. Опыты продолжают до тех пор, пока не будет достигнут нижний предел каталитического воспламенения (НПКВ).

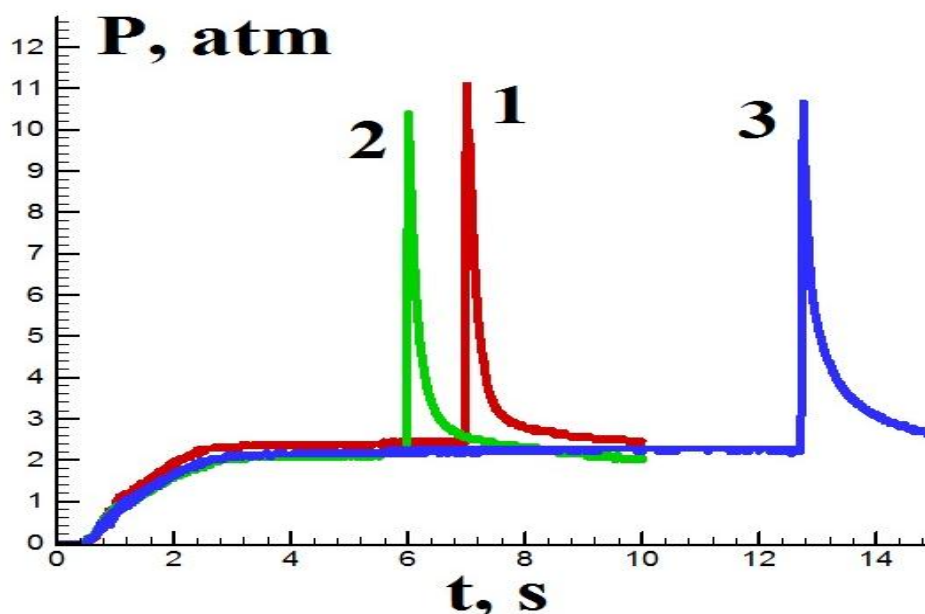


Рис. 1.2

Изменение давления при каталитическом воспламенении смеси 45%  $H_2$  + 55%  $CH_4$  + воздух над проволокой Rh/Pd в зависимости от времени.  $P_0 = 1.75$  атм. 1 –  $T_0 = 201^\circ C$ , 2 –  $T_0 = 189.8^\circ C$ , 3 –  $T_0 = 181.4^\circ C$ .

Таким образом, НПКВ соответствует поверхности катализатора Rh, обработанной вспышками; ВПКВ соответствует “свежему” реактору, в котором ранее воспламенения не происходило.

Типичные зависимости, соответствующие последовательным значениям температуры ниже ВПКВ, показаны на Рис.1.2. Как видно из Рис.1.2, периоды задержки воспламенения  $\tau$  сначала уменьшаются с понижением температуры. Как известно, явление ОТК проявляется в уменьшении времени задержки самовоспламенения при уменьшении температуры реактора в некотором интервале температур (см. Главу II, §4). Таким образом, мы наблюдаем явление ОТК, подобное описанному в [13,14]. При дальнейшем уменьшении температуры значения  $\tau$  увеличиваются до тех пор, пока не достигается НПКВ (при более высоких температурах происходит воспламенение, при более низких - воспламенение

отсутствует). Явление ОТК вызвано изменением состояния поверхности родия. Как показано в работе [15], на поверхности благородных металлов (Rh, Pd, Ru), обработанной воспламенениями, проявляются дефекты в форме отверстий (Рис.5 из [15]), т.е. площадь поверхности и состояние поверхности изменяются от воспламенения к воспламенению, при этом поверхность родия является наиболее устойчивой к дефектам.

Для установления границ каталитического воспламенения  $H_2$  -  $CH_4$  смесей над Rh были экспериментально определены температурные зависимости концентрации водорода как на верхнем, так и на нижнем пределе каталитического воспламенения. Экспериментальные зависимости содержания  $H_2$  в смеси при 1.7 атм. от температуры на верхнем (заполненные кружки) и нижнем (кружки) пределах каталитического воспламенения стехиометрических  $H_2$  - метановоздушных смесей, над поверхностью Rh/Pd представлены на Рис. 1.3 а.

Из Рис. 1.3а видно, что в реакторе, обработанном воспламенениями, НПКВ по температуре смеси 70%  $H_2$  + 30%  $CH_4$ + воздух над поверхностью родия составляет 62 °С. Для сравнения, НПКВ той же смеси над поверхностью палладия составляет 270 °С при этом же давлении 1.75 атм. [16]. Результат указывает на возможность использования родиевого катализатора для значительного снижения температуры воспламенения топлив на основе смесей водород-метан. Кроме того, Rh катализатор наиболее стабилен в пламени  $H_2+O_2$ , чем Pd, Ru и Pt (см. Главу I, §5). Как видно из Рис. 3а, имеет место критический характер осуществления объемной реакции: объёмный процесс, сопровождающийся воспламенением и резким ростом давления, происходит при 45%  $H_2$ , но он отсутствует при  $\leq 40\%$   $H_2$ . При содержании  $H_2 \leq 40\%$  происходит только медленная поверхностная реакция, при которой резкий рост давления и воспламенение отсутствуют: Rh/Pd проволока остается ярко-красной в течение нескольких минут. Характер этого критического явления требует дальнейшего изучения.

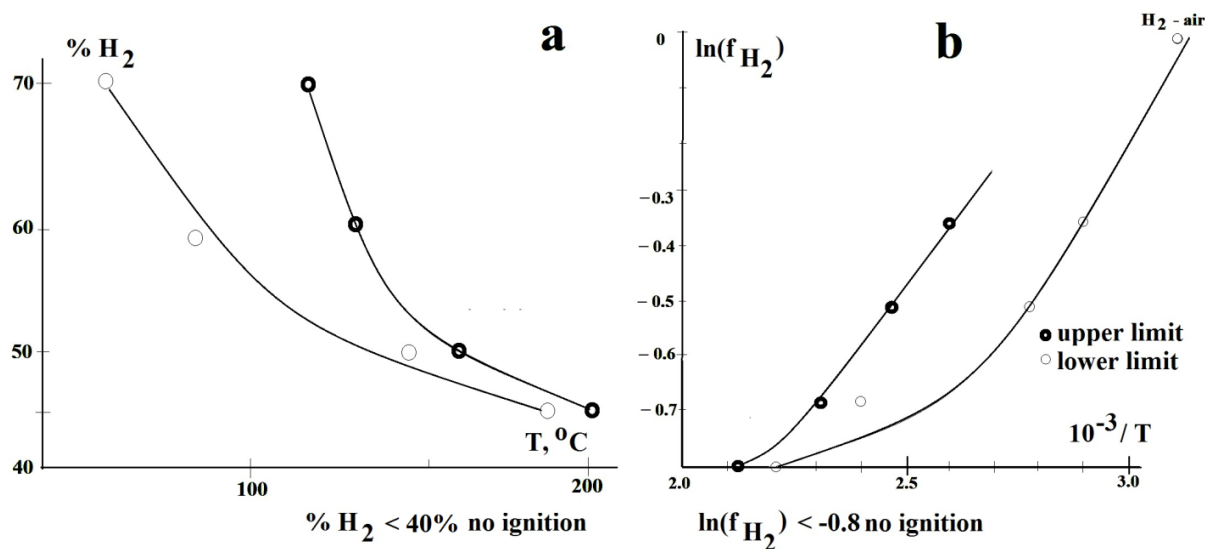


Рис. 1.3

а) Экспериментальные зависимости содержания  $H_2$  в смеси на пределе воспламенения над проволокой Rh/Pd от температуры; заполненные кружки: ВПКВ смеси  $H_2$  –метан-воздух над Rh/Pd,; кружки: НПКВ смеси  $H_2$  –метан-воздух над Rh/Pd ,  $P_0 = 1.7$  атм.

б) Зависимости Аррениуса:

заполненные кружки - зависимости логарифма доли  $H_2$  на ВПКВ смеси  $H_2$  –метан-воздух каталитического воспламенения от обратной температуры над Rh/Pd; кружки – зависимости логарифма доли  $H_2$  на НПКВ смеси  $H_2$  -метан-воздух каталитического воспламенения от обратной температуры над Rh/Pd.

Зависимости содержания  $H_2$  в горючих смесях от температуры в координатах Аррениуса (обоснование этой зависимости приведено в [11] и в предыдущей Главе) представлены на Рис. 1.3 (б). Как видно из Рисунка, эти зависимости при содержании  $H_2 > 50\%$  могут быть аппроксимированы прямыми линиями (коэффициенты корреляции  $> 0,98$ ). Данные обрабатывали с помощью программного пакета Statistica 9 (Statsoft). Рис. 1.3 (б) показывает, что эффективные энергии активации как верхнего, так и нижнего пределов окисления смеси  $H_2 + CH_4$  в диапазоне линейности приблизительно равны  $(2.5 \pm 0.6)$  ккал/моль; это означает, что ключевые реакции, ответственные за возникновение верхнего и нижнего пределов воспламенения, должны быть, скорее всего, одинаковы. Обратим внимание, что для обеспечения воспламенения должен быть реализован набор реакций, в которых происходит развитие цепей (увеличение или сохранение [15] количества свободных валентностей) [11]. Следовательно, энергия активации развития цепи должна определять температурную зависимость всего процесса, как это наблюдается в аналогичных экспериментах с Pt

катализатором [17]. Таким образом, в случае катализатора Rh/Pd процесс развития цепи имеет гетерогенную природу, поскольку эффективная энергия активации составляет менее 3 ккал/моль.

Наличие верхнего и нижнего пределов каталитического воспламенения можно интерпретировать, используя результаты §5 Главы 1. При повышении температуры и при обработке Rh/Pd проволоки водородсодержащей газовой смесью на поверхности проволоки образуется эффективный катализатор - гидрид родия. При достижении температуры, соответствующей ВПКВ, смесь воспламеняется над слоем гидроксида родия. Затем, при понижении температуры, достигается НПКВ над тем же гидридом родия. Тогда то, что энергии активации верхнего и нижнего предела очень близки, связано с тем, что воспламенение на обоих пределах происходит над одной и той же поверхностью гидроксида родия.

Укажем, что мы проиллюстрировали в §5 Главы 1 возникновение пределов каталитического воспламенения по температуре с использованием безразмерных уравнений Навье-Стокса для сжимаемой реагирующей среды в приближении малого числа Маха [16]. Мы напомним ход этого иллюстративного расчёта. Скорость реакции в объеме была представлена элементарным цепным механизмом:  $C \rightarrow 2n (w_0)$  и  $n + C \rightarrow 3n +$  продукты. В этом случае уравнения (6-10) из [16], были заменены на следующие:

$$\rho(C_t + vC_y + uC_x) = \nabla^2 C - \beta_0 n W$$

$$\rho(n_t + vn_y + un_x) = \nabla^2 C + 2\beta_0 n W$$

$$W = C \exp(\zeta - \zeta_1/T) \text{ объёмная реакция}$$

$$W_1 = C \exp(\zeta_1 - \zeta_1/T) \text{ поверхностная реакция}$$

$\beta_0$  - кинетический коэффициент, пропорциональный числу Дамкелера.

Каталитическую проволоку имитировали прямоугольной областью в середине прямоугольного реактора.

В приведенных уравнениях нижние индексы “x”, “y”, “t” означают дифференцирование по соответствующим переменным,  $u$  и  $v$  – компоненты скорости в направлениях  $x$  и  $y$ , соответственно;  $\zeta$  и  $\zeta_1$  – безразмерные коэффициенты, пропорциональные  $E/R$  для объемной и поверхностной реакций ( $E$  – энергия активации соответствующей реакции).  $\rho$  - плотность,  $T$  - температура,  $C$  - концентрация исходного вещества,  $n$  - концентрация промежуточного продукта (безразмерные величины).

Химическая экзотермическая цепная реакция протекает на границах “провода”, граничные условия на ней имеют вид  $\frac{\partial T}{\partial t} = \alpha \delta \beta_1 W_1$  ( $\beta_1$  характеризует тепловыделение,  $\alpha = 1$  для гомогенной поверхности),  $\frac{\partial n}{\partial t} = \alpha \delta \beta W_1$  (поверхностное развитие реакционных цепей),  $\frac{\partial c}{\partial t} = 0.2C$  (адсорбция исходного реагента);  $\delta$  – масштабный коэффициент, определяющий длительность вычислений. На стенках реактора  $n = 0$  (гетерогенный обрыв),  $u = 0$ ,  $v = 0$ ,  $\frac{\partial \rho}{\partial x} = 0$ ,  $\frac{\partial c}{\partial x} = 0$ ,  $\frac{\partial T}{\partial x} = 0$ , где  $x$  - безразмерная координата. Параметры составляли  $\zeta = 7.5$  (близкие к энергии активации реакции объемного разветвления при окислении  $H_2$  [8]),  $\zeta_1 = 1.5$  (оценка величины энергии активации поверхностного процесса, см. выше),  $\beta = 0.15$ ,  $\beta_1 = 0.22$ . Начальная температура газа определялась исходными условиями:  $T_0 = 1$  для темновой реакции,  $T_0 = 2$  для обеспечения воспламенения.

Решение задачи осуществлялось методом конечно-элементного анализа с использованием программного пакета FlexPDE 6.08, 1996-2008, PDE Solutions Inc [20]. Результаты расчета показаны на Рис.5.7 §5 Главы 1. Как видно из рисунка, учитываются и качественно согласуются с экспериментом основные наблюдаемые особенности каталитического воспламенения: в темновой реакции скорость потребления исходного реагента медленнее, чем во время воспламенения и в реакции нагревается весь материал проволоки (Рис.5.7а §5 Главы 1); возникновение локальных очагов возгорания на каталитической проволоке в случае возгорания (Рис.5.7б §5 Главы 1), а также динамика роста очага возгорания (ср. экспериментальный кадр из [19] и вычисленную  $T$  на Рис.5.7 §5 Главы 1 при 0.0392 с). Таким образом, качественная модель, предложенная в [15] и использованная в настоящей работе позволяет получить как режим возникновения первичных очагов зажигания на проводе с последующим локальным зажиганием, так и режим темновой каталитической реакции расходования исходного реагента.

Резюмируем полученные результаты.

Установлено, что в реакторе, обработанном вспышками, температура воспламенения смеси  $70\%H_2 + 30\%CH_4 +$  воздух над поверхностью родия составляет  $62^{\circ}C$ . Результат указывает на возможность использования родиевого катализатора для значительного снижения температуры воспламенения топлив на основе смесей водород-метан. Обнаружен критический характер осуществления объемной реакции: объемный процесс происходит при содержании  $45\% H_2$ , но отсутствует при содержании  $H_2 \leq 40\%$ . Если  $H_2 \leq 40\%$ , происходит только медленная поверхностная реакция.

Обнаружено, что эффективные энергии активации как верхнего, так и нижнего пределов окисления смесей  $H_2+CH_4$  в области линейности зависимостей  $\ln(H_2)_{lim} - 1/T$  примерно равны  $(2.5 \pm 0.6)$  ккал/моль; это означает, что ключевые реакции, ответственные за возникновение верхнего и нижнего пределов воспламенения, почти наверное, одинаковы.

Было показано, что для катализатора Rh/Pd процесс развития цепи имеет гетерогенную природу, поскольку эффективная энергия активации составляет менее 3 ккал/моль.

## **§2. Пределы воспламенения смесей водород-воздух над металлическим Rh и смесей водород-этан/этилен-воздух над Pd и Rh при атмосферном давлении**

В предыдущем параграфе рассмотрены области воспламенения водорода в присутствии простейшей углеводородной добавки - метана и установлено, что в реакторе, обработанном воспламенениями, НПКВ смеси 70%  $H_2$  + 30%  $CH_4$  с воздухом над поверхностью родия составляет  $62^{\circ}C$ . Результат указывает на возможность использования родиевого катализатора для значительного снижения температуры воспламенения топлив на основе смесей водород-метан. Обнаружено, что существует критическое условие для объемного воспламенения над родиевым катализатором: объемный процесс происходит при 45%  $H_2$ , но он отсутствует при  $\leq 40\%$   $H_2$ . Если  $H_2 \leq 40\%$ , протекает только медленная поверхностная реакция. Показано, что эффективные энергии активации как “верхнего” (ВПКВ), так и “нижнего” (НПКВ) пределов  $H_2$  + метан в диапазоне линейности примерно равны  $(2.5 \pm 0.6)$  ккал/моль; таким образом, ключевые реакции, ответственные за возникновение “верхнего” и “нижнего” пределов воспламенения почти наверное одни и те же. В этом параграфе закономерности, полученные для метана, сравниваются с закономерностями для добавок этана/этилена к водороду.

Для широкого использования водорода в качестве топлива необходимо решить ряд проблем безопасности производства, транспортировки и хранения водорода. Одной из основных проблем является нештатное воспламенение, поскольку водород имеет гораздо более широкие пределы воспламеняемости, чем углеводороды, обычно используемые в качестве топлив [8]. Одним из возможных источников воспламенения является горячая поверхность. Таким образом, необходимо иметь возможность предотвращать или надёжно контролировать условия, при которых смесь водорода и

окислителя контактирует с горячей поверхностью, особенно если поверхность обладает каталитическими свойствами.

Каталитическое горение водорода представляет интерес, поскольку устройства, например, котлы, использующие этот принцип, работают при относительно низких температурах и могут генерировать тепло для бытовых приложений без выбросов  $\text{CO}_2$  и  $\text{NO}_x$  [9]. В реакции горения водорода катализаторы должны обладать термической стабильностью; должны быть обеспечены условия, чтобы окисление водорода происходило без взрыва. Эти требования могут быть удовлетворены при использовании благородных металлов, которые, кроме того, эффективно поглощают  $\text{H}_2$  и  $\text{O}_2$  при сравнительно низких температурах [10].

В качестве альтернативы наряду с водородом повышенное внимание привлекают более безопасные смесевые водородно-углеводородные топлива, пределы воспламеняемости которых существенно уже, чем в случае водорода. Поэтому использование горения этих смесей является перспективным методом удовлетворения современной потребности в ограничении выбросов  $\text{NO}_x$  в производстве энергии, в том числе в двигателях внутреннего сгорания [11, 21, 22].

Мы ранее показали, что температура каталитического воспламенения смеси 40%  $\text{H}_2$  - воздух над металлическим Pd ( $70^\circ\text{C}$ , 1 атм) на  $\sim 200^\circ$  меньше, чем над поверхностью Pt ( $260^\circ\text{C}$ , 1 атм) [11], т.е. Pd более эффективен, чем Pt. Таким образом, Pd более удобен для использования в рекомбинаторах водорода в АЭС также и потому, что в газовой фазе не появляются каталитические частицы металла, образованные разложением летучего оксида, в качестве центров зажигания, как это имеет место в случае Pt [23]. Экспериментальное значение эффективной энергии активации каталитического воспламенения водорода над Pd составляет  $\sim 3.5$  ккал/моль, что характерно для поверхностных процессов [11]. Это указывает на заметную роль темновой каталитической реакции окисления водорода, также называемой “беспламенным горением”, которое наблюдается в наших условиях при низких давлениях [12]. Осуществление такой реакции снижает вероятность нештатного воспламенения за счёт расходования водорода и, соответственно, выхода смеси из области воспламенения.

Горение водорода над поверхностями Rh, Ru, Pd и Pt при общих давлениях до 200 Торр и начальных температурах до  $500^\circ\text{C}$  исследовали в [15] с целью как установления зависимостей пределов воспламенения над поверхностями благородных металлов от температуры, так и установления управляющих факторов процесса зажигания газа каталитической поверхностью. Было показано, что Rh является наиболее эффективным

катализатором воспламенения  $2\text{H}_2 + \text{O}_2$ , при этом самая низкая температура зажигания наблюдается на Rh и составляет  $210\text{ }^\circ\text{C}$ , для Ru и Pd -  $300\text{ }^\circ\text{C}$ , для Pt -  $410\text{ }^\circ\text{C}$ .

В работах [13, 16] показано, что при горении (70 ÷ 40%) водород- (30 ÷ 60%) пропан - воздушных смесей ( $\theta = 1$ ) над палладием при общих давлениях 1 ÷ 2 атм периоды задержки воспламенения  $\tau$  сначала уменьшаются с понижением температуры; затем значения  $\tau$  увеличиваются до тех пор, пока не достигается предел воспламенения, т.е. наблюдается явление отрицательного температурного коэффициента (ОТК). Эффективная энергия активации процесса составляет  $E_{\text{эфф}} = 2.2 \pm 1.0$  ккал/моль, что характерно для поверхностного процесса. Таким образом, явление ОТК непосредственно связано с состоянием поверхности катализатора.

В работе осуществлено экспериментальное определение температур воспламенения и эффективных энергий активации воспламенения смесей (5% ÷ 40%  $\text{H}_2$ ) - воздух и (10% ÷ 20%  $\text{D}_2$ ) - воздух над поверхностью металлического родия и стехиометрических по горючему смесей 70%  $\text{H}_2$  + 30% метан и (30 ÷ 70%  $\text{H}_2$  + 70 ÷ 30% этан (или этилен)) с воздухом над металлическими родием и палладием при давлениях 1 ÷ 2 атм и начальной температуре 20 ÷ 300  $^\circ\text{C}$  в статических условиях для сравнения каталитической эффективности Rh и Pd и для установления факторов, определяющих закономерности инициирования каталитического воспламенения, а также для выяснения наличия явления ОТК при воспламенении водорода над Rh.

### **Экспериментальная часть**

Эксперименты проводили с газовыми стехиометрическими смесями (5% ÷ 40%  $\text{H}_2$ ) - воздух и (10% ÷ 20%  $\text{D}_2$ ) - воздух над поверхностью металлического родия и стехиометрических по горючему (стехиометрический состав рассчитывали для суммы топлив) смесей (70%  $\text{H}_2$  + 30% метана) и (30 ÷ 70%  $\text{H}_2$  + 70 ÷ 30% этана (или этилена)) с воздухом над поверхностями родия и палладия при давлениях 1 ÷ 2 атм и начальной температуре 20 ÷ 300  $^\circ\text{C}$  в статических условиях. Использовали нагреваемый цилиндрический реактор из нержавеющей стали длиной 25 см и диаметром 12 см, снабженный съемными крышками и оптическим лейкосапфировым окном в одной из крышек [12]. Точность измерения температуры составляла 0.3  $^\circ\text{C}$ . Регистрацию воспламенения и распространения пламени осуществляли с помощью цветной высокоскоростной камеры Casio Exilim F1 Pro (частота кадров - 600  $\text{s}^{-1}$ ). Видеофайл сохраняли в памяти компьютера и затем проводили его покадровую обработку [13, 16]. Откачанный и нагретый реактор быстро заполняли газовой смесью из буферного

объема высокого давления до необходимого давления. Для открытия и закрытия газовых коммуникаций использовали электромагнитный клапан. Давление в процессе напуска газа и горения регистрировали прецизионным датчиком давления КАРАТ ДИ. Для осуществления термического/каталитического зажигания использовали проволоку Pd (толщиной 0.3 мм и длиной 80 мм), а также образец Rh, который был получен электрохимическим осаждением слоя Rh толщиной 15  $\mu\text{m}$  на проволоку Pd (толщиной 0.3 мм и длиной 80 мм). Pd был выбран, т.к. его коэффициент теплового расширения наиболее близок к Rh [24]. Проволоки Pd или Rh/Pd использовались для воспламенения газовой смеси, при этом температуру проволоки измеряли, включая её в качестве плеча моста Уитстона и калибруя предварительно по температуре. Перед каждым экспериментом реактор откачивали до 0.1 Торр. “Верхний ” предел воспламенения ВПКВ определяли как среднее значение двух температур при заданном давлении при подходе со стороны низких температур в не обработанном воспламенениями сосуде: при более низкой температуре воспламенение отсутствовало, при более высокой – воспламенение происходило. “Нижний” предел воспламенения НПКВ определяли аналогично, но при подходе со стороны высоких температур в обработанном воспламенениями сосуде. Общее давление в реакторе контролировали с помощью образцового вакуумметра, а давление в буферном объеме контролировали с помощью образцового манометра. Использовали химически чистые газы, 99.8% D<sub>2</sub> и 99,85% Pd.

## Результаты и обсуждение

Эксперименты по высокоскоростной регистрации ( $600 \text{ c}^{-1}$ ) каталитического воспламенения смеси на примере смесей 40% H<sub>2</sub> - воздух и (70% H<sub>2</sub> + 30% CH<sub>4</sub>)<sub>стехиом</sub> – воздух над поверхностью проволоки Rh/Pd показали, что первичный центр воспламенения возникает у поверхности металла (Рис.2.1); в последующих экспериментах в тех же условиях место возникновения центра изменялось аналогично каталитическому воспламенению на поверхности Pd [9].

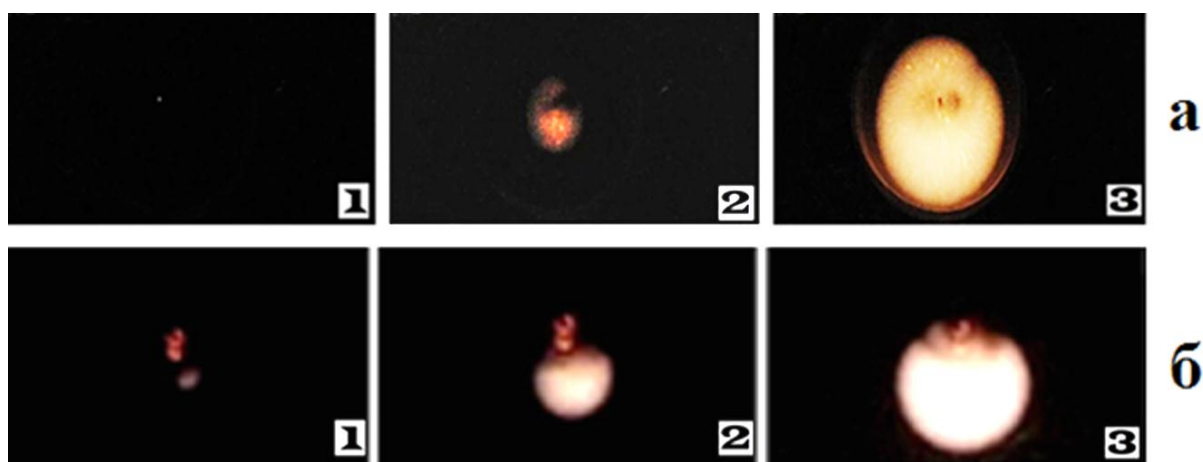


Рис. 2.1. Высокоскоростная съемка каталитического воспламенения смеси

а) 40%  $\text{H}_2$  + воздух над поверхностью родия,  $600 \text{ c}^{-1}$ ,  $T_0 = 80 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $P_0 = 1.7 \text{ атм}$ . б) 70%  $\text{H}_2$  + 30%  $\text{CH}_4$  + воздух над поверхностью родия,  $600 \text{ c}^{-1}$ ,  $T_0 = 80 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $P_0 = 1.7 \text{ атм}$  (все кадры увеличены в 4 раза по сравнению с рис.а; в середине каждого кадра хорошо видна раскалённая спираль Rh/Pd)). Первый кадр соответствует моменту возникновения первичного очага воспламенения.

Таким образом, воспламенение над поверхностью благородного металла связано с реакциями адсорбированных активных центров на поверхности, поведение которых определяется как поверхностными дефектами с избытком свободной энергии, так и природой катализатора; воспламенение включает стадии прогрева, локального зажигания и распространения пламени. Химическая активность различных участков поверхности изменяется от одного воспламенения к другому.

Зависимости сопротивления проволоки Rh/Pd от времени при каталитически инициированном воспламенении смеси 40%  $\text{H}_2$  – воздух при  $P_0 = 1.75 \text{ атм}$  при температурах  $98 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $80 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $68 \text{ }^\circ\text{C}$  представлены на Рис.2.2. Эти зависимости соответствуют последовательным значениям температуры, при которых горючая смесь напускается в обработанный воспламенениями реактор до  $1.75 \text{ атм}$  ниже ВПКВ [13]. Как видно из Рис.2.2, периоды задержки воспламенения  $\tau$  сначала уменьшается с понижением температуры. Затем значения  $\tau$  увеличиваются, пока не достигается НПКВ. Напомним, что НПКВ соответствует поверхности реактора или поверхности катализатора, обработанной воспламенениями; ВПКВ соответствует “свежему” реактору, в котором до этого не происходило воспламенений. Таким образом, над поверхностью родия мы наблюдаем явление отрицательного температурного коэффициента ОТК, подобное описанному в [13].

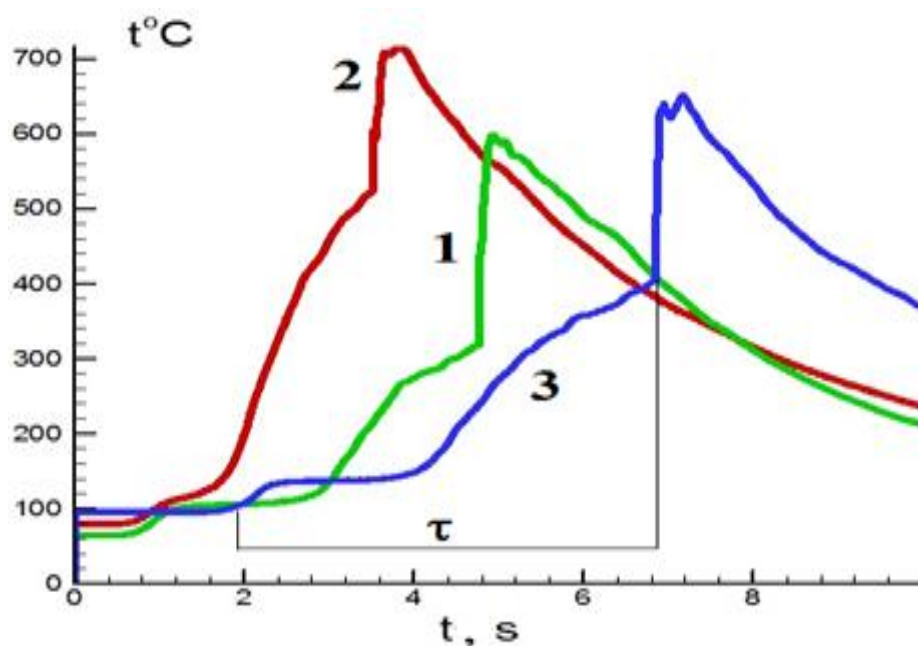


Рис.2. 2. Изменение температуры проволоки Rh/Pd при воспламенении смеси 40%  $H_2$  + воздух; начальная температура 1 – 98 °С, 2 - 80 °С, 3 – 68 °С,  $P = 1.75$  атм.  $\tau$  задержки воспламенения показано на рисунке.

Явление ОТК, очевидно, вызвано изменением состояния поверхности родия. Как показано в [15], в образцах, обработанных зажиганиями, проявляются дефекты в виде отверстий (Fig. 5 [15]). Глубина этих отверстий достигает 1  $\mu m$  в случае Pd. Эти дефекты располагаются на фигурах травления; в реакциях травления, очевидно, участвуют активные промежуточные продукты окисления водорода. Чтобы выявить влияние химической природы как катализатора (Pd и Rh/Pd), так и углеводорода на поверхностные процессы, использовали газы метан, этилен и этан в смесях с водородом и экспериментально определяли температурные зависимости концентрации водорода на НПКВ.

Экспериментальные зависимости температуры на НПКВ для стехиометрических смесей  $H_2$  - этан-воздух (заполненные кружки) и  $H_2$  - этилен-воздух (пустые кружки) на поверхности Pd от содержания  $H_2$  в смеси при 1.7 атм представлены на Рис. 2.3а.

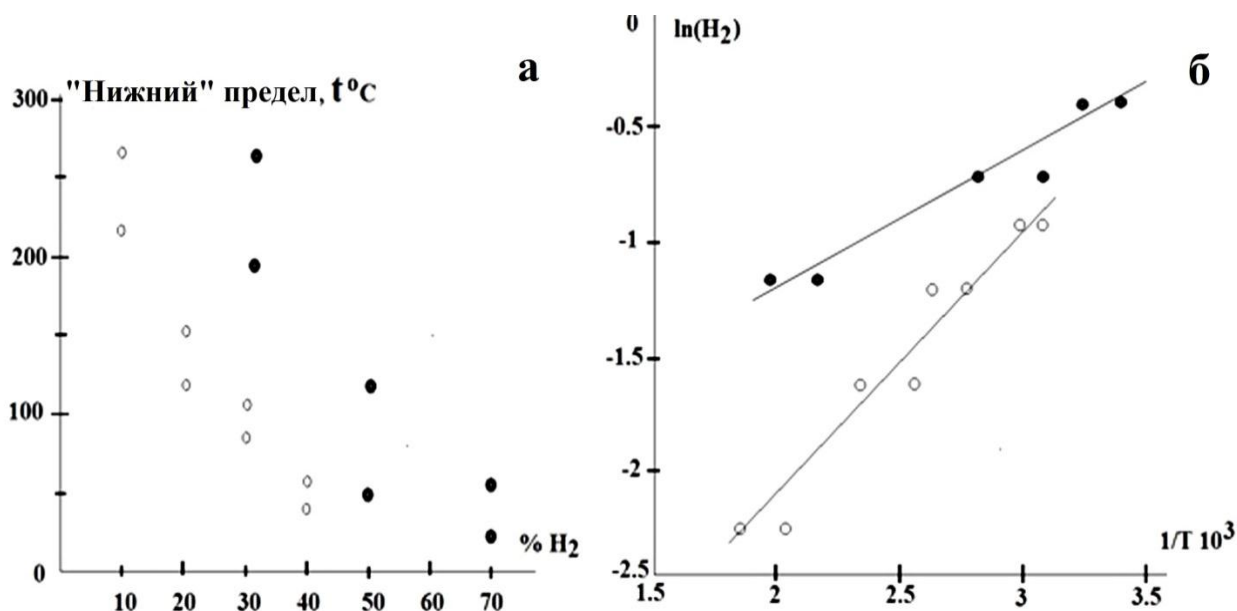


Рис. 2.3. а) экспериментальная зависимость температуры на НПКВ на поверхности Pd от содержания H<sub>2</sub> в смеси; заполненные кружки: смесь H<sub>2</sub> - этан-воздух, пустые кружки: H<sub>2</sub> - этилен - воздух.

б) зависимости Рис. 2.3а в координатах Аррениуса. Эффективные энергии активации E<sub>эфф</sub>: горючее H<sub>2</sub> - этан - 1.25 ± 0.50 ккал/моль; горючее H<sub>2</sub> - этилен - 2.8 ± 1.0 ккал/моль.

На Рис. 2.4а представлены зависимости НПКВ на поверхностях Pd и Rh/Pd от содержания H<sub>2</sub> в смесях: H<sub>2</sub> - воздух на Rh/Pd (заполненные кружки), H<sub>2</sub> - воздух на Pd (квадраты), H<sub>2</sub> - этилен - воздух на Rh/Pd (полужирные кружки) при P<sub>0</sub> = 1.7 атм. Как видно из Рис. 2.4а, НПКВ смеси 2D<sub>2</sub> + O<sub>2</sub> над дейтеридом родия заметно ниже, чем у 2H<sub>2</sub> + O<sub>2</sub> над гидридом Rh; таким образом, воспламеняемость D<sub>2</sub> над Rh выше, чем H<sub>2</sub>. Это согласуется с результатами §5 Главы I.

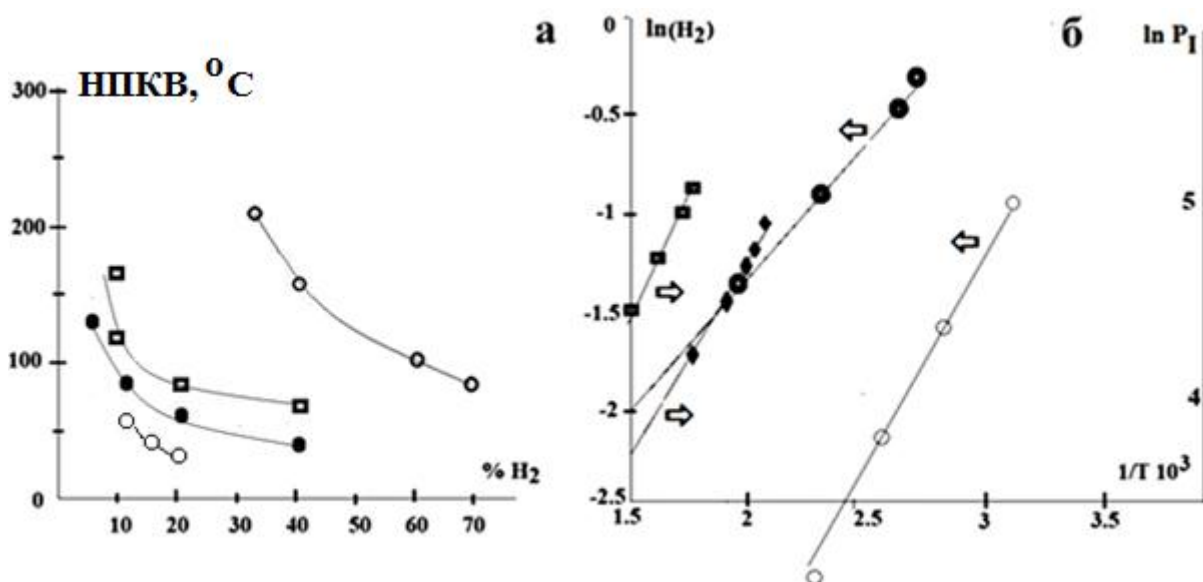


Рис.2.4. а) экспериментальные зависимости температуры на НПКВ на поверхностях Pd и Rh/Pd от содержания H<sub>2</sub> в смеси; заполненные кружки: H<sub>2</sub> – воздух над Rh/Pd, прямоугольники: H<sub>2</sub> – воздух над Pd, полужирные кружки: H<sub>2</sub> - этилен – воздух над Rh/Pd, кружки: D<sub>2</sub> – воздух над Rh/Pd, P<sub>0</sub> = 1.7 атм. Чтобы получить воспроизводимые результаты, перед воспламенением смеси D<sub>2</sub> – воздух над Rh/Pd проволоку выдерживали в нагретом до 150 °С реакторе, заполненном 500 Торр D<sub>2</sub>, в течение 1 ч.

б) Зависимости Аррениуса НПКВ смесей 2H<sub>2</sub> + O<sub>2</sub> (Figs. 6, 7 [9]) от температуры: прямоугольники над Pd E<sub>эфф</sub>=3.9 ± 1.0 ккал/моль; ромбы над Rh/Pd - E<sub>эфф</sub>=3.6 ± 1.1 ккал/моль; зависимости содержания H<sub>2</sub> в смеси на НПКВ от температуры на Rh/Pd: заполненные кружки - H<sub>2</sub> - этилен - воздух E<sub>эфф</sub>=2.4 ± 1.0 ккал/моль; кружки - 40% H<sub>2</sub> - воздух E<sub>эфф</sub>=3.5 ± 1.1 ккал/моль.

Из Рис.2.3а видно, что смесь H<sub>2</sub>-этан-воздух воспламеняется при более низких температурах, чем смесь H<sub>2</sub>-этилен-воздух, то есть этан более эффективно взаимодействует с активными центрами на каталитической поверхности палладия. Рис.2.4а показывает, что поверхность Rh/Pd воспламеняет смесь H<sub>2</sub> - воздух при температурах ниже, чем поверхность Pd. Этот результат согласуется с Fig.4 из [15], где установлено, что Rh является наиболее активной поверхностью в реакции H<sub>2</sub> + O<sub>2</sub>; Ru и Pd поверхности менее активны при общих давлениях < 200 Торр. Следует отметить, что при давлениях > 1 атм при последовательных каталитических воспламенениях смесей H<sub>2</sub>-углеводород-воздух над Rh/Pd вблизи НПКВ при тех же условиях период задержки воспламенения увеличивается, то есть увеличивается НПКВ. Это можно предотвратить путем воспламенения смеси 40% H<sub>2</sub> - воздух перед каждым

каталитическим воспламенением смесей  $H_2$ -углеводород - воздух. Как указано выше, изменение каталитической активности благородного металла определяется изменением состояния его поверхности. Таким образом, поверхность родия более эффективно ингибируется углеводородом, чем поверхность палладия; этот углеводород удаляется с поверхности при её обработке воспламенением смеси  $H_2$  - воздух.

Зависимости содержания водорода в исследованных смесях от температуры в координатах Аррениуса [11] представлены на Рис. 2.3б и 2.4б. Как видно из рисунков, эти зависимости аппроксимируются прямыми линиями (коэффициенты корреляции  $\geq 0,98$ ). Данные обрабатывали с помощью программного пакета Statistica 9 (Statsoft). Приведенное в [11] обоснование использования таких координат основано на том, что в отсутствие водорода в смесевом горючем воспламенение на катализаторе в использованном в работе интервале давлений и температур не происходит; именно процесс окисления водорода обеспечивает нагрев катализатора за счёт поверхностной экзотермической реакции.

Из Рис.2.3б видно, что эффективная энергия активации НПКВ смеси  $H_2$  - этан - воздух составляет  $1.25 \pm 0.5$  ккал/моль; она заметно меньше эффективной энергии активации НПКВ смеси  $H_2$  - этилен - воздух ( $2.8 \pm 1.0$  ккал/моль), т.е. при каталитическом воспламенении углеводороды на поверхности расходуются каждый по своему специфическому механизму [13]. Для обеспечения воспламенения должна быть реализована совокупность реакций (звено цепи), в которых происходит разветвление (увеличение числа свободных валентностей) [6]. Активированная ( $E = 16.7$  ккал/моль [8, 26]) гомогенная реакция разветвления  $H + O_2 \rightarrow O + OH$  является самой медленной стадией в звене цепи окисления водорода. Следовательно, энергия активации разветвления должна определять температурную зависимость всего процесса, как это наблюдается в аналогичных экспериментах с поверхностью металлической Pt [17]. Это означает, что в случае каталитической поверхности Pd реакция разветвления имеет гетерогенную природу, поскольку эффективная энергия активации составляет  $< 3$  ккал/моль. Таким образом, полученные в работе экспериментальные данные указывают на то, что каталитическое воспламенение инициируется экзотермической поверхностной реакцией окисления водорода на катализаторе, углеводород на поверхности расходуются в реакциях с участием промежуточных продуктов окисления водорода, не приводящих к разветвлению цепей, и затем горение переходит в объём.

На Рис. 2.4б приведены зависимости Аррениуса логарифма содержания  $H_2$  в смеси на НПКВ от обратной температуры над поверхностью Rh/Pd для смеси  $H_2$  - этилен - воздух. Величина эффективной энергии активации составляет  $2.4 \pm 1.0$  ккал/моль, эта

величина меньше, чем над Pd, что указывает на бóльшую каталитическую эффективность родия по сравнению с палладием.

Величина эффективной энергии активации из зависимости логарифма содержания  $H_2$  в смеси на НПКВ от обратной температуры на поверхности Rh/Pd для смеси  $H_2$  - воздух составляет  $3.5 \pm 1.1$  ккал/моль. Это значение близко к значению, взятому из зависимости Аррениуса для нижнего предела по давлению каталитического воспламенения смеси  $2H_2 + O_2$  на Rh/Pd:  $3.6 \pm 1.1$  ккал/моль (Fig. 6 [15]). Величина эффективной энергии активации, определенной для НПКВ по давлению смеси  $2H_2 + O_2$  на Pd ( $3.9 \pm 1.0$  ккал/моль, Fig 6 [15]) также удовлетворительно согласуется с полученным из зависимости Аррениуса для нижнего предела каталитического воспламенения по давлению смеси  $2H_2 + O_2$  на Pd  $\sim 3.5 \pm 1.1$  ккал/моль. Полученные значения эффективной энергии активации взаимно согласуются и свидетельствуют в пользу поверхностной природы процесса разветвления на поверхности Rh, как мы предположили ранее в [15]; при этом Rh более каталитически активен, чем Pd.

Суммируем коротко полученные результаты. Экспериментально определены температуры воспламенения и эффективные энергии активации смесей ( $5\% \div 40\% H_2$ ) - воздух над поверхностью металлического родия и стехиометрических по горючему смесей  $70\% H_2 + 30\%$  метан и ( $30 \div 70\% H_2 + 70 \div 30\%$  этан (или этилен)) с воздухом над поверхностями родия и палладия при давлениях 1 – 2 атм и начальной температуре 20 – 300 °С. Показано, что поверхность металлического родия является более эффективным катализатором изученных процессов горения, чем поверхность металлического палладия, величины эффективных энергий активации воспламенения зависят не только от природы катализатора, но и от химической природы углеводорода в исследуемой смеси. Значения эффективной энергии активации взаимно согласуются и характерны для поверхностной природы процесса разветвления на поверхности Rh. Полученные данные указывают на то, что каталитическое воспламенение инициируется экзотермической поверхностной реакцией окисления водорода на катализаторе, углеводород на поверхности расходуется в реакциях с участием промежуточных продуктов окисления водорода, не приводящих к разветвлению цепей, и затем горение переходит в объём.

Установлено, что в не обработанном воспламенениями исследуемой смеси реакторе температура воспламенения смеси ( $70\% H_2 + 30\%$  метан)<sub>стехиом</sub> + воздух над поверхностью палладия при давлении 1.75 атм составляет 310 °С, а над поверхностью родия- 105 °С. В обработанном воспламенениями реакторе температура воспламенения смеси ( $70\% H_2 + 30\%$  метан)<sub>стехиом</sub> + воздух над поверхностью палладия при давлении

1.75 атм составляет 270 °С, а над поверхностью родия – 62 °С. Полученный результат указывает на перспективность использования родиевого катализатора для существенного понижения температуры воспламенения горючих на основе метана и водорода.

### **§3. Особенности воспламенения смесей водорода с углеводородами (C<sub>2</sub>, C<sub>3</sub>, C<sub>5</sub>) над родием и палладием при давлениях 1-2 атм**

Выше было показано, что полученные в предыдущем параграфе значения эффективной энергии активации воспламенения смесей водород –этан/этилен находятся во взаимном согласии и отражают поверхностный характер действия Rh; Rh более каталитически активен, чем Pd. Также установлено, что реакционная способность благородного металла обусловлена изменениями состояния его поверхности. Таким образом, на поверхности родия углеводород адсорбируется более эффективно, чем на поверхности палладия; этот углеводород удаляется с поверхности во время ее обработки путем воспламенения смеси H<sub>2</sub> – воздух.

В этом параграфе закономерности, полученные в §§1, 2, сравниваются с закономерностями для смесей пропана и н-пентана.

Наряду с водородом, водородно-углеводородные топлива, а также синтез-газ привлекают повышенное внимание в качестве альтернативных видов топлива, в связи с тем, что использование их горения в энергетических установках является перспективным методом удовлетворения современной потребности в ограничении выбросов NO<sub>x</sub>, включая двигатели внутреннего сгорания [22]. Кроме того, эти топлива используются в процессах получения целевых промежуточных реагентов для промышленного органического синтеза. Прогресс в технологии каталитически стабилизированного (catalytic stabilization, CS) горения требует разработки катализаторов с улучшенной активностью, понимания процессов, протекающих на каталитической поверхности, знания низкотемпературной газофазной кинетики и её взаимосвязи с гетерогенными процессами. Особый интерес представляет осуществление горения смесей водород – метан с использованием CS для турбин, работающих на природном газе [27]. Как известно, при функционировании реакторов, в процессе работы которых теплоотвод от активной зоны осуществляется теплоносителем в кипящем состоянии (boiling water reactor, BWR), создаются высокое давление и температура. Это может привести к отказу реактора. Таким образом, необходимо удаление избыточного количества H<sub>2</sub>, в частности, для устранения

нештатных явлений в ядерной промышленности. Большой интерес представляет также использование катализаторов из благородных металлов для дожигания водорода на атомных электростанциях (АЭС) [28]. Отметим, что окисление метана на благородных металлах изучено недостаточно [29]; природа поверхностных процессов по существу неизвестна.

Особенности каталитического воспламенения смесей водорода с углеводородами и синтез-газа с воздухом над поверхностью металлического Rh в современной литературе мало изучены. Температуры воспламенения и эффективные энергии активации пределов воспламенения смесей  $(40 \div 70\% \text{H}_2 + 60 \div 30\% \text{CH}_4)_{\text{стехиом}} + \text{воздух}$  над Rh экспериментально определяли при 1 атм при  $20 \div 300^\circ \text{C}$  [9]. Над поверхностью, обработанной воспламенениями, температура воспламенения смеси  $70\% \text{H}_2 + 30\% \text{метан} + \text{воздух}$  над Rh ( $62^\circ \text{C}$ ) указывает на перспективность использования Rh для снижения температуры воспламенения топлив на основе водородно-метановых смесей (см. §1 этой Главы). Температуры воспламенения и эффективные энергии активации воспламенения смесей  $5\% \div 40\% \text{H}_2$ -воздух над Rh и  $(30 \div 70\% \text{H}_2 + 70 \div 30\% \text{C}_2\text{H}_6 \text{ (и } \text{C}_2\text{H}_4))_{\text{стехиом}} + \text{воздух}$  над Rh и Pd были экспериментально определены при 1.75 атм в диапазоне  $20 \div 300^\circ \text{C}$ . Было показано, что металлический Rh более эффективен, чем Pd; эффективные энергии активации воспламенения зависят как от природы катализатора, так и от химической природы углеводорода и не превышают 4 ккал/моль (см. §2 этой Главы). Определены пределы каталитического воспламенения стехиометрических смесей  $(20 \div 80\% \text{H}_2 + 80 \div 20\% \text{CH}_4) + \text{O}_2$  над Rh и Pd при  $0 \div 200 \text{ Торр}$  и  $200 \div 500^\circ \text{C}$  [30].

Аналогичные данные для металлического Pd в качестве катализатора также довольно фрагментарны. Было показано, что эффективная энергия активации процесса сжигания (смеси  $70 \div 40\% \text{H}_2 + 30 \div 60\% \text{C}_3\text{H}_8$ )<sub>стехиом</sub>-воздух над Pd при общих давлениях 1-2 атм составляет  $E = (2.2 \pm 1)$  ккал/моль [31], что характерно для поверхностного процесса [25]. Было установлено, что в материале катализатора, обработанном воспламенениями, возникают фигуры травления [15]. Это означает, что Pd расходуется в реакции химического травления с активными промежуточными продуктами горения. Было показано, что перед зажиганием каталитическая проволока нагревается неравномерно; на поверхности возникают локальные очаги воспламенения; при последовательных воспламенениях эти очаги изменяют место локализации на поверхности от одного воспламенения к следующему [31].

Укажем, что в этих работах эффективные энергии активации каталитического воспламенения смесевых топлив определяли с учётом того, что именно водород

обеспечивает каталитическое воспламенение на благородном металле, поскольку в наших условиях каталитическое воспламенение чистых углеводородов не происходит. В этом случае принимали следующую приближённую зависимость содержания  $H_2$  в смеси от температуры предела каталитического воспламенения [11]. Это приближение достаточно грубое; но оно позволяет нам достаточно последовательно систематизировать экспериментальные результаты для пределов каталитического воспламенения над исследованными благородными металлами. Для стехиометрической смеси  $2H_2 + O_2$  предел воспламенения (величины на пределе отмечены индексом 'lim') при низких давлениях составляет  $2k_2[O_2]_{lim} = k_4$ ; i.e.  $[O_2]_{lim} = \frac{[H_2]_{lim}}{2} = k_4/k_2$ , где  $k_4$  - константа скорости гетерогенного обрыва (слабо зависит от температуры), а  $k_2$  - константа скорости разветвления. Таким образом, получаем прямолинейную зависимость Аррениуса  $\ln[H_2]_{lim}$  от  $1/T$  с положительным наклоном. Очевидно, что гетерогенный характер процесса в присутствии благородного металла значительно усложняет анализ. Однако, в [25] показано, что если при каталитическом окислении  $H_2$  скорость реакции зависит главным образом от концентрации  $H_2$ , то она может быть выражена как отношение некоторых двух эффективных констант для стационарного состояния, т.е. прямолинейная зависимость, полученная выше, сохраняется.

Отметим, что для понимания механизма каталитического процесса необходимо установить особенности влияния углеводорода на каталитическое окисление смесового топлива. Целью этого параграфа является выявление ключевых особенностей каталитического воспламенения на металлических родии и палладии в ряду смесовых топлив синтез-газ+ воздух и водород + углеводород (этан, этилен, пропан, пентан) + воздух, установление границ областей каталитического воспламенения и зависимостей эффективных энергий активации воспламенения от природы углеводорода, а также роли процесса темного окисления.

### Экспериментальная часть

Опыты проводили с газовыми стехиометрическими смесями  $5 \div 40\% H_2$  – воздух и  $(30 \div 70\% H_2 + 70 \div 30\% C_2H_6 \text{ (или } C_2H_4))_{\text{стехиом}}$  + воздух над Rh и Pd (стехиометрический состав рассчитывали по сумме топлив) при  $150 \div 350$  °C. В экспериментах использовали нагреваемый цилиндрический реактор из нержавеющей стали длиной 25 см и диаметром 12 см, снабженный съёмными крышками и оптическим лейкосапфировым окном в одной из крышек [11]. Точность измерений

температуры составляла 0.3К. Регистрацию воспламенения и распространения пламени осуществляли с помощью цветной высокоскоростной камеры Casio Exilim F1 Pro (частота кадров -  $600 \text{ c}^{-1}$ ). Видеофайл хранили в памяти компьютера и проводили его покадровую обработку [11]. Откачанный и нагретый реактор быстро заполняли газовой смесью из буферного объема высокого давления до необходимого давления. Для открытия и закрытия газовых коммуникаций использовали электромагнитный клапан. Давление в процессе напуска газа и горения регистрировали прецизионным датчиком давления КАРАТ ДИ. Для осуществления каталитического воспламенения использовали Pd проволоку (толщиной 0.3 мм и длиной 80 мм); в ряде опытов на проволоку проводили электрохимическое осаждение слоя Rh толщиной 15  $\mu\text{m}$ . Выбор Pd в качестве подложки был обусловлен тем, что коэффициент теплового расширения Pd наиболее близок к Rh [24]. Pd был выбран потому, что его коэффициент теплового расширения близок к Pd. Температуру проволоки измеряли, включая её в качестве плеча моста Уитстона и калибруя предварительно по температуре. Перед каждым экспериментом реактор откачивали до 0.1 Торр. Пределы каталитического воспламенения определяли как среднее значение двух температур при данном давлении,

а) ВПКВ: при более низкой температуре воспламенение отсутствовало, при более высокой температуре происходило воспламенение, при прочих равных условиях; температуру повышали степенями по  $10^0$  до первого воспламенения,

б) НПКВ: при более высокой температуре происходило воспламенение, при более низкой температуре воспламенение отсутствовало; температуру снижали степенями по  $10^0$ .

Очевидно, что ВПКВ выше, чем НПКВ. Каждое значение предела каталитического воспламенения на приведенных ниже графиках, представляет собой среднее арифметическое шести экспериментальных значений.

Общее давление в реакторе контролировали с помощью вакуумметра, а давление в буферном объеме контролировали с помощью манометра. Использовали химически чистые газы и 99.85% Pd.

## Результаты и обсуждение

Напомним, что ВПКВ измеряют при подходе снизу вверх по температуре (при низких температурах воспламенение над не обработанным воспламенениями металлом отсутствует, при повышении температуры происходит воспламенение) [15]. Когда

достигается ВПКВ, дальнейшие воспламенения над металлом, уже обработанном воспламенениями, происходят при понижении температуры ниже ВПКВ до тех пор, пока не достигается НПКВ (подход «сверху вниз»).

На Рис. 3.1а приведены экспериментальные зависимости температуры на ВПКВ и НПКВ газовых смесей  $H_2$  - этан - воздушная смесь (жирные кружки),  $H_2$  - этилен - воздушная смесь (кружки) над Pd проволокой и смеси синтез-газа ( $H_2 - CO$ ) с воздухом (квадраты) над Rh/Pd от содержания  $H_2$  в смеси при  $P_0 = 1.7$  атм. Крестики на символах обозначают НПКВ.

Чтобы выявить влияние химической природы как катализатора, так и углеводорода на поверхностные процессы, использовали катализаторы Pd и Rh/Pd (см. экспериментальную часть), а также этилен и этан в смесях с водородом; далее определяли температурные зависимости концентрации водорода на пределах каталитического воспламенения. Рис. 3.1а показывает, что смесь  $H_2$ -этилен-воздух воспламеняется при более низких температурах, чем смесь  $H_2$ -этан-воздух, то есть этилен более легко реагирует с активными центрами на каталитической поверхности палладия. Зависимости доли  $H_2$  в этих смесях от температуры в координатах Аррениуса (как обосновано выше, см. также [11]), представлены на Рис. 3.1б. Как видно из рисунка, зависимость может быть аппроксимирована прямыми линиями (коэффициенты корреляции  $> 0,98$ ).

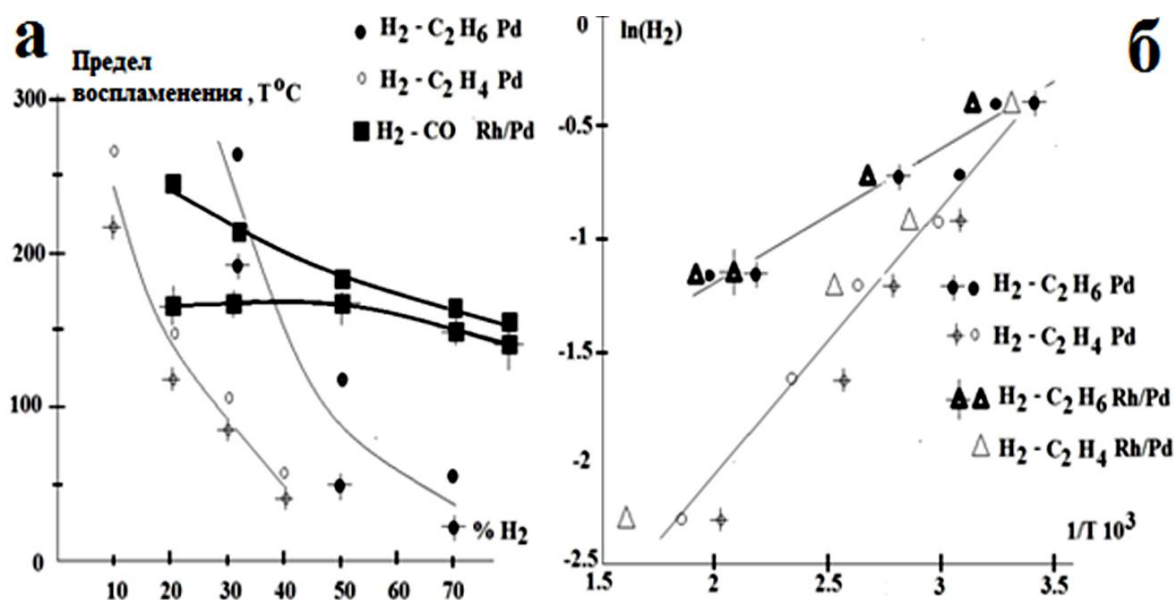


Рис. 3.1. а - Экспериментальные зависимости температуры ВПКВ и НПКВ газовых смесей  $H_2$  - этан-воздух (жирные кружки),  $H_2$  - этилен-воздух (кружки) над Pd,  $H_2 - CO$  - воздух (квадраты) над Rh от содержания  $H_2$  в смеси.  $P_0 = 1.7$  атм. Крестики на символах обозначают НПКВ.

б – Зависимости Аррениуса ВПКВ и НПКВ: - смеси  $H_2$  этилен - воздух (кружки, над Pd; пустые треугольники, над Rh); - смеси  $H_2$  этан - воздух (жирные кружки, над Pd; жирные треугольники, над Rh).

Данные обрабатывали с помощью программного пакета Statistica 9 (Statsoft). Рис. 3.1б показывает, что эффективная энергия активации окисления смесей  $H_2$  + этан составляет  $1.25 \pm 0.4$  ккал/моль как над Pd, так и над Rh; она заметно меньше эффективной энергии активации окисления смеси  $H_2$  + этилен ( $2.8 \pm 0.5$  ккал/моль) как над Pd, так и над Rh. Поэтому в условиях наших экспериментов одним из определяющих факторов каталитического воспламенения является природа  $C_2$ -углеводорода в смеси с  $H_2$ , а не химическая природа катализатора. Укажем, что для обеспечения воспламенения должен быть реализован цикл реакций (звено цепи), в которых происходит разветвление (увеличение числа свободных валентностей) [8]. Активированная ( $E = 16,7$  ккал/моль [8]) гомогенная реакция разветвления  $H + O_2 \rightarrow O + OH$  является самой медленной стадией звена цепи. Следовательно, энергия активации разветвления должна определять температурную зависимость всего процесса, как это наблюдается в аналогичных экспериментах с Pt [15]. Таким образом, в случае Pd и Rh реакция разветвления имеет, скорее всего, гетерогенную природу, поскольку эффективная энергия активации составляет  $< 3$  ккал/моль.

Из Рис.3.1а видно, при воспламенении синтез-газа наблюдаются как верхний, так и нижний пределы каталитического воспламенения над Rh, однако богатые водородом смеси воспламеняются менее активно, чем смеси водород –  $C_2$  - углеводород. Кроме того, Рис. 3.1а показывает, что зависимости пределов каталитического воспламенения синтез-газа над Rh от температуры качественно отличаются от зависимостей для горючего водорода-углеводорода: зависимость НПКВ имеет отчётливый максимум, что указывает на более сложный механизм каталитического процесса; прямолинейная зависимость  $\ln[H_2]_{lim}$  от  $1/T$ , очевидно, не выполняется.

Это означает, что следует уточнить интерпретацию ВПКВ и НПКВ, приведенную в работе [15]. Обратим внимание, что, согласно [15], при повышении температуры и обработке Rh проволоки водородсодержащей газовой смесью на поверхности Rh образуется эффективный катализатор на основе гидрида родия. Когда достигается температура, соответствующая «верхнему» пределу, смесь воспламеняется над слоем гидрида родия. Затем, по мере снижения температуры, достигается нижний предел каталитического воспламенения над тем же слоем гидрида родия. Тогда то, что энергии активации верхнего и нижнего пределов очень близки друг к другу, связано с тем, что

воспламенение на обоих границах происходит на одной и той же поверхности. Однако, для реакции каталитического окисления синтез-газа и углеводородов с длинными цепями следует учитывать изменение природы поверхности за счёт различной сорбционной способности свежего и обработанного воспламенениями гидрида родия в отношении молекул CO, исходных углеводородов и продуктов горения.

На Рис. 3.2а приведены экспериментальные зависимости температуры ВПКВ и НПКВ газовых смесей H<sub>2</sub> - пропан- воздух (жирные кружки, над Rh), H<sub>2</sub> - пропан- воздух (кружки, над Pd) и H<sub>2</sub> - н-пентан- воздух (треугольники, над Rh) от содержания H<sub>2</sub> в смеси при P<sub>0</sub> = 1.7 атм. Крестики на символах обозначают НПКВ.

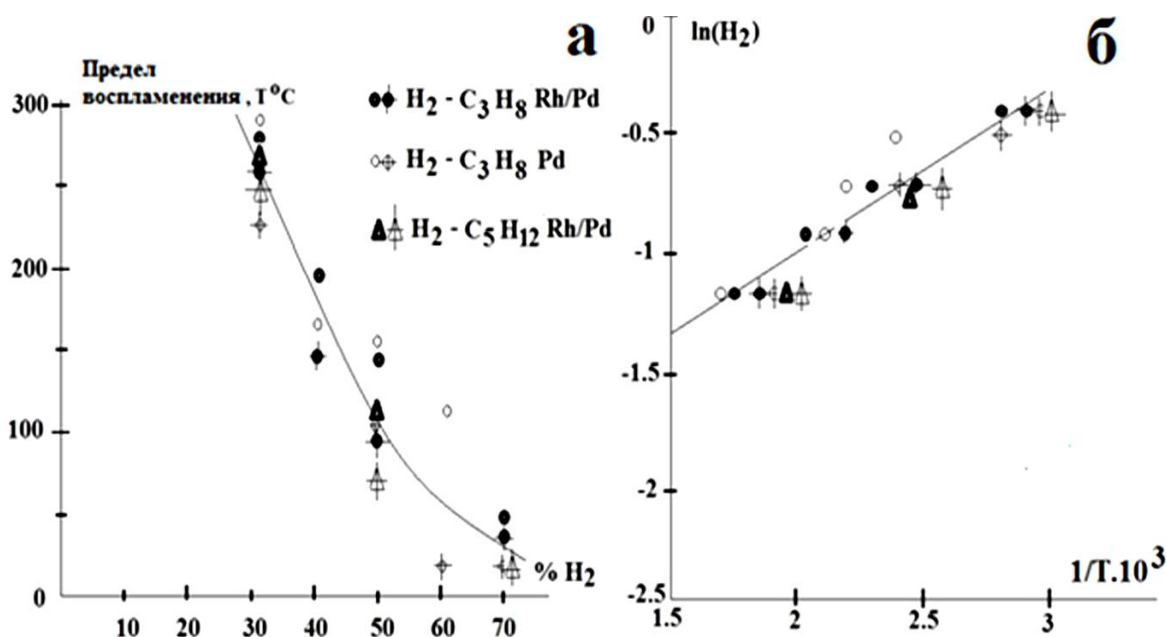


Рис. 3.2. а - Экспериментальные зависимости температуры ВПКВ и НПКВ газовых смесей H<sub>2</sub> - пропан- воздух (жирные кружки, над Rh), H<sub>2</sub> - пропан- воздух (кружки, над Pd) и H<sub>2</sub> - н-пентан- воздух (треугольники, над Rh) от содержания H<sub>2</sub> в смеси. P<sub>0</sub> = 1.7 атм. Крестики на символах обозначают НПКВ.

б – Зависимости Аррениуса «верхнего» и «нижнего» пределов каталитического воспламенения.

смесь H<sub>2</sub> - пропан- воздух (кружки, над Rh);

смесь H<sub>2</sub> - пропан- воздух (пустые кружки, над Pd);

смесь H<sub>2</sub> - н-пентан-воздух (треугольники, по проволоке Rh/Pd)

Как видно из Рис. 3.2б, значение эффективной энергии активации зависимости логарифма содержания H<sub>2</sub> как на ВПКВ и НПКВ как над Pd, так и над Rh для всех смесей при обратной температуре составляет  $1.2 \pm 0.3$  ккал/моль. Таким образом, для

смесей  $H_2$  с углеводородами  $C_3$ ,  $C_5$  эффективная энергия активации обоих пределов не зависит от химической природы как углеводорода в смеси, так и катализатора.

В следующей серии опытов было обнаружено, что значения периодов задержки каталитического воспламенения водородно-пропановых смесей слабо зависят от начальной температуры (Рис.3.3).

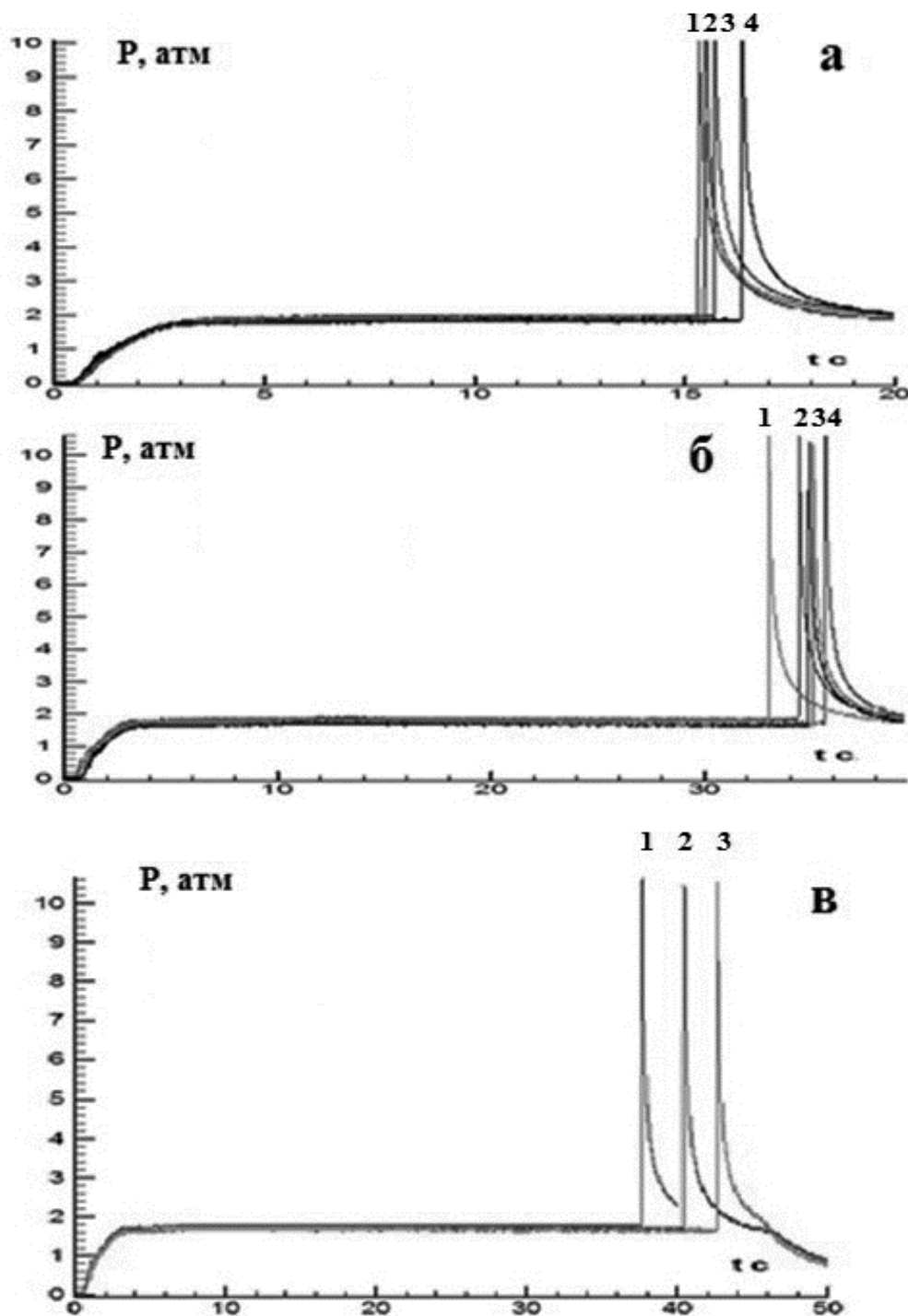


Рис 3.3. Периоды задержки каталитического воспламенения смесей водород – пропана - воздух и водород – н-пентан - воздух.

а) (50% H<sub>2</sub> + 50% C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>)<sub>стехиом</sub> + воздух над Rh, 1 - T= 129.5 °C, 2 - T= 125 °C, 3 - T= 111 °C, 4- T= 101 °C.

б) (60% H<sub>2</sub> + 40% C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>)<sub>стехиом</sub> + воздух над Rh, 1 - T= 193.3 °C, 2 - T= 185 °C, 3 - T= 173.4 °C, 4 - T= 155 °C.

в) (50% H<sub>2</sub> + 50% C<sub>5</sub>H<sub>12</sub>)<sub>стехиом</sub> + воздух над Rh, 1 - T= 94.5 °C, 2 - T= 79.7 °C, 3 - T= 70.1 °C.

Можно предположить, что период задержки в этих горючих смесях определён по меньшей мере двумя процессами, которые можно качественно представить в виде суммы двух слагаемых, одно из которых зависит от температуры и определяется близостью смеси к пределу каталитического воспламенения (истинный период задержки). Второе слагаемое слабо зависит от температуры, и при этом намного больше первого. Таким слагаемым, которое слабо зависит от температуры, может быть скорость переноса (диффузия/конвекция) одного из реагентов к поверхности катализатора. Таким образом, сравнительно длинные периоды задержки каталитического воспламенения и отсутствие их зависимости от начальной температуры позволяют сделать вывод, что каталитическое воспламенение смесей водород-пропан (н-пентан) определяется скоростью переноса молекул углеводорода к поверхности каталитической проволоки либо из объема, либо по поверхности к некоторому активному центру.

Суммируем коротко полученные результаты. Показано, что в условиях наших экспериментов определяющим фактором каталитического воспламенения смесей водорода с этаном и этиленом является не только химическая природа катализатора, но и химическая природа C<sub>2</sub>-углеводорода в смеси с H<sub>2</sub>. Пределы каталитического воспламенения синтез-газа над Rh/Pd качественно отличаются от зависимостей для горючего водорода-углеводорода: зависимость НПКВ от температуры имеет отчётливый максимум, что указывает на более сложный механизм каталитического процесса; прямолинейная зависимость  $\ln[H_2]_{lim}$  от  $1/T$  не выполняется. Поэтому следует уточнить интерпретацию ВПКВ и НПКВ, приведенную в литературе и учесть адсорбцию молекул CO, исходных углеводородов и продуктов горения на каталитической поверхности. Относительно длительные периоды задержки каталитического воспламенения смесей водород - н-пентан (десятки секунд) и отсутствие зависимости периодов от начальной температуры позволяют сделать вывод, что каталитическое воспламенение смесей водород - пропан/н-пентан определяется в основном скоростью переноса молекул углеводорода на поверхность каталитической проволоки. Таким образом, при окислении водородно-углеводородных смесей в случае

*метана основным фактором, определяющим каталитическое воспламенение, является реакция окисления водорода на каталитической поверхности. При увеличении числа атомов углерода в углеводороде значительную роль начинают играть факторы, связанные с химической структурой, то есть реакционной способностью углеводорода при каталитическом окислении; и затем скорость окисления уже определяется переносом молекул углеводорода на поверхность (или по поверхности) катализатора.*

#### **§4. Особенности воспламенения смесей водород-метан над Pt при низких давлениях в постоянном электрическом поле при отсутствии разряда**

Границы области воспламенения могут определяться появлением новой твердой фазы во время горения, на которой может происходить обрыв реакционных цепей; в этом случае, например, границы области воспламенения сужаются. Таким образом, возможная роль заряженных частиц при фазообразовании может быть обусловлена гетерогенным характером процессов с участием этих частиц.

Как хорошо известно, окисление метана может происходить в темновой реакции на горячей платиновой проволоке в качестве катализатора [32]. Это явление представляет большой интерес при изучении процессов каталитического окисления с учетом промышленного применения в ближайшем будущем. Например, оно перспективно для использования в системах выработки электроэнергии [33], для снижения выбросов метана в шахтах [34] и для контроля выхлопных газов автомобилей [35].

Благородные металлы также могут катализировать реакции при химическом осаждении из паровой фазы (CVD) при синтезе углеродных наноструктур [36]. Режим ячеистого горения смеси 40%  $H_2$  - воздух в присутствии Pt проволоки в интервале 270-350 °C впервые наблюдали в [17]. Этот режим обусловлен каталитическим действием частиц, содержащих Pt, образующихся при разложении летучего оксида платины в газовой фазе. Ультрадисперсные Pt-содержащие частицы выделяются при нагревании в соответствии с [37]. Частицы, проникающие в объем реактора путем диффузии и конвекции, действуют как каталитические центры.

Благородные металлы влияют на воспламеняемость смесей водород-метан. Экспериментально показано, что температура предела воспламенения над Pd при  $P = 1.75$  атм, измеренная методом восходящего потока по температуре (при повышении температуры из состояния отсутствия воспламенения), для смесей 30% метан + 70% водород + воздух ( $\theta = 0.9$ ,  $T = 317$  °C) заметно снижается после последующих воспламенений до  $T = 270$  °C для смеси  $H_2 - CH_4$  - воздух. Предел воспламенения

возвращается к исходному значению после обработки реактора  $O_2$  или воздухом, т.е. возникает явление гистерезиса [16]. Было показано, что в реакторе, обработанном воспламенителями, температура воспламенения смеси 70%  $H_2$  + 30% метан с воздухом над поверхностью родия составляет 62 °С. Результат указывает на потенциал использования родиевого катализатора для заметного снижения температуры воспламенения топлив на основе смесей водорода и метана (см. §1 этой главы).

Выявлено критическое условие для объемной реакции: воспламенение в объёме происходит при 45%  $H_2$  + 55%  $CH_4$ , но оно отсутствует при  $\leq 40\% H_2 + 60\% CH_4$ . Если  $H_2 \leq 40\%$ , происходит только медленная темновая реакция идёт на поверхности катализатора. Выявлено, что эффективные энергии активации пределов каталитического воспламенения при окислении  $H_2$  + метана составляют  $(2.5 \pm 0.6)$  ккал/моль; это означает, что ключевые реакции, ответственные за возникновение пределов воспламенения, почти наверняка одинаковы для обоих пределов. Было показано, что для катализатора Rh/Pd процесс продолжения или разветвления цепи, скорее всего, имеет гетерогенный характер, поскольку эффективная энергия активации составляет  $< 3$  ккал/моль (см. §1 этой главы).

Этот параграф посвящен экспериментальному исследованию воспламенения смесей водород-метан при низком давлении над поверхностью Pt при давлении от 20 до 180 Торр и начальных температурах 400 ÷ 600 °С с целью установления зависимостей пределов каталитического воспламенения над поверхностью Pt от температуры и выявления особенностей воспламенения смесей водород-метан над Pt в постоянном электрическом поле в отсутствие разряда.

## **Экспериментальная часть**

Эксперименты проводили с предварительно приготовленными стехиометрическими газовыми смесями  $2H_2 + O_2$ ,  $(80\% H_2 + 20\% CH_4)_{\text{стехиом}} + O_2$  (стехиометрию рассчитывали для суммы топлив). Кварцевый реактор диаметром 4 см и длиной 30 см нагревали с помощью электропечи (Рис. 4.1); температуру контролировали с помощью термопары. Точность измерений температуры составила  $\pm 0.3$  °С. Реактор был снабжен оптическим кварцевым окном на торце. Молибденовый электрод диаметром 1 мм и длиной 40 см размещали вдоль оси реактора. Внешний цилиндрический электрод длиной 300 мм, изготовленный из медной фольги, плотно прилегал к внешней поверхности реактора. К концу молибденового электрода была припаяна узкая петля из платиновой проволоки длиной 50 см и диаметром 0.3 мм (Рис. 4.1).

На внутренний электрод подавали постоянное стабилизированное напряжение  $0 \div 1200$  В от источника питания В5-24А. Электроды соединяли через конденсатор (3 мФ) и резистор (50 кΩ), сигнал с которого при необходимости передавали на аналого-цифровой преобразователь и сохраняли в памяти компьютера, осуществляя контроль пробоя между электродами. Реактор использовали для изучения термического/каталитического воспламенения, обеспечиваемого Pt проволокой. Видеозапись включали в произвольный момент перед напуском горючего газа. Использовали цветную высокоскоростную камеру Casio Exilim F1 Pro (частота кадров  $\div 1200$  кадров в секунду). Видеофайл сохраняли в памяти компьютера и выполняли его покадровую обработку. Откачанный и нагретый реактор заполняли газовой смесью из буферного объема высокого давления до необходимого давления. Предел каталитического воспламенения ВПКВ измеряли при повышении давления с шагом 2 Торр до тех пор, пока не происходило воспламенение (подход снизу вверх, при повышении давления из состояния отсутствия воспламенения). Перед каждым экспериментом реактор откачивали до  $10^{-2}$  Торр. Общее давление в реакторе контролировали с помощью вакуумметра, а давление в буферном объеме - с помощью манометра. Использовали химически чистые газы и 99.9% Pt.

Микроструктуры углеродных осадков на поверхности Pt исследовали с помощью полевого эмиссионного сканирующего электронного микроскопа сверхвысокого разрешения Zeiss Ultra Plus (Германия), оснащенного консолью рентгеновского микроанализа INCA 350, Oxford Instruments.

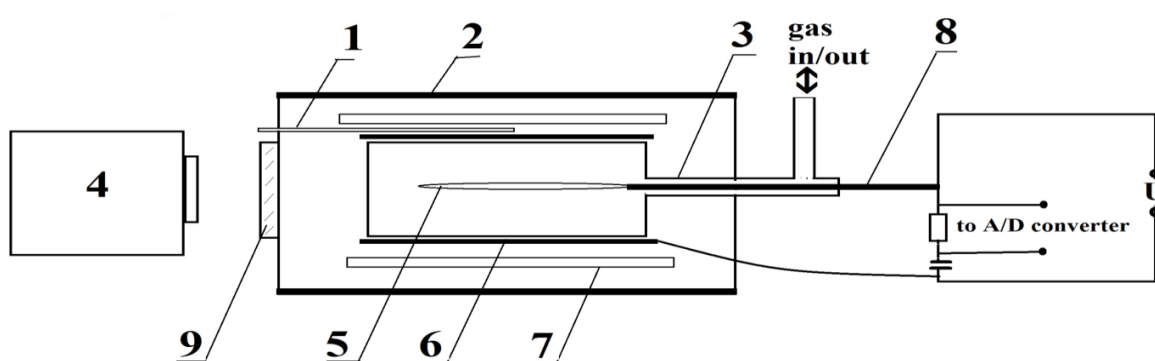


Рис. 4.1

Экспериментальная установка: 1 - термопара, 2 - печь, 3 – реактор, 4 – цветная скоростная видеокамера, 5 – внутренний Pt-электрод в форме узкой петли, 6 – внешний медный электрод, 7 – изолирующий кварцевый цилиндр, 8 - внутренний Мо электрод, 9 – оптическое окно.

## Результаты и обсуждение

Области каталитического воспламенения (обозначенные знаком +) смесей  $2\text{H}_2 + \text{O}_2$  и  $(80\% \text{H}_2 + 20\% \text{CH}_4)_{\text{стехиом}} + \text{O}_2$  на проволоке Pt представлены на Рис. 4.2 в координатах давление - температура. Как видно из рисунка, предельные давления воспламенения для обоих газовых топлив не зависят от приложенного напряжения до 1200 В.

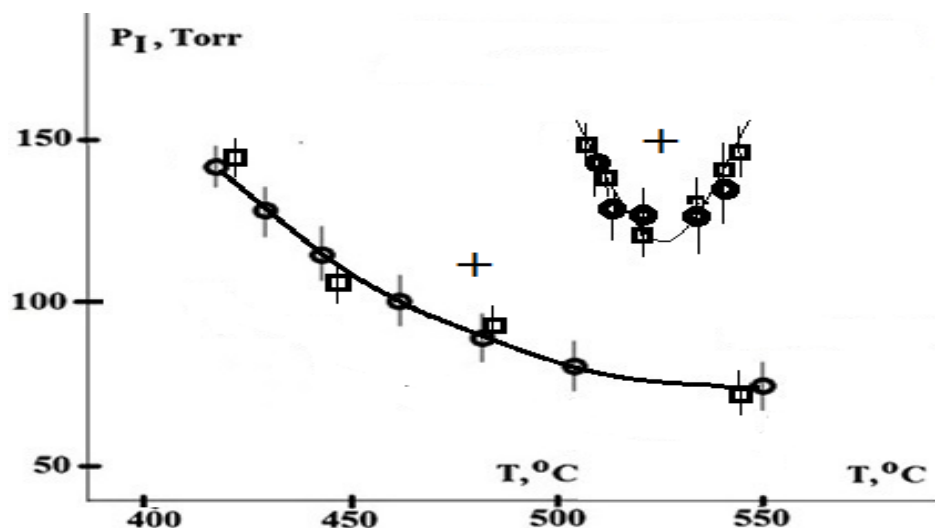


Рис. 4.2.

Области каталитического воспламенения (обозначены знаком +; заполненные кружки, 0 В; квадраты, 1200В) над проволокой Pt: нижняя кривая -  $2\text{H}_2 + \text{O}_2$ ; верхняя кривая  $(80\% \text{H}_2 + 20\% \text{CH}_4)_{\text{стехиом}} + \text{O}_2$ . Области под кривыми соответствуют темновой реакции.

Для смеси  $(80\% \text{H}_2 + 20\% \text{CH}_4)_{\text{стехиом}} + \text{O}_2$  значение ВПКВ сначала уменьшается с повышением температуры, а затем предел воспламенения увеличивается до тех пор, пока область самовоспламенения не примет характерную V-образную форму (Рис. 4.2). V – образная форма определяется следующим. С повышением температуры значение ВПКВ первоначально уменьшается из-за увеличения скорости активированной реакции объемного разветвления или определенного активированного цикла элементарных реакций [8]. По мере дальнейшего повышения температуры скорость темновой реакции на поверхности увеличивается, что приводит к увеличению степени превращения горючей смеси; таким образом, содержание топлива в смеси уменьшается и, следовательно, значение ВПКВ увеличивается, поскольку смесь становится более бедной горючим.

Однако определенные особенности развивающегося воспламенения зависят от приложенного напряжения. На Рис. 4.3 представлены типичные кадры скоростной

съемки каталитического воспламенения смесей  $2\text{H}_2 + \text{O}_2$  (а) и  $(80\% \text{H}_2 + 20\% \text{CH}_4)_{\text{стехиом}} + \text{O}_2$  (b, c) над Pt проволокой при различных значениях приложенного напряжения.

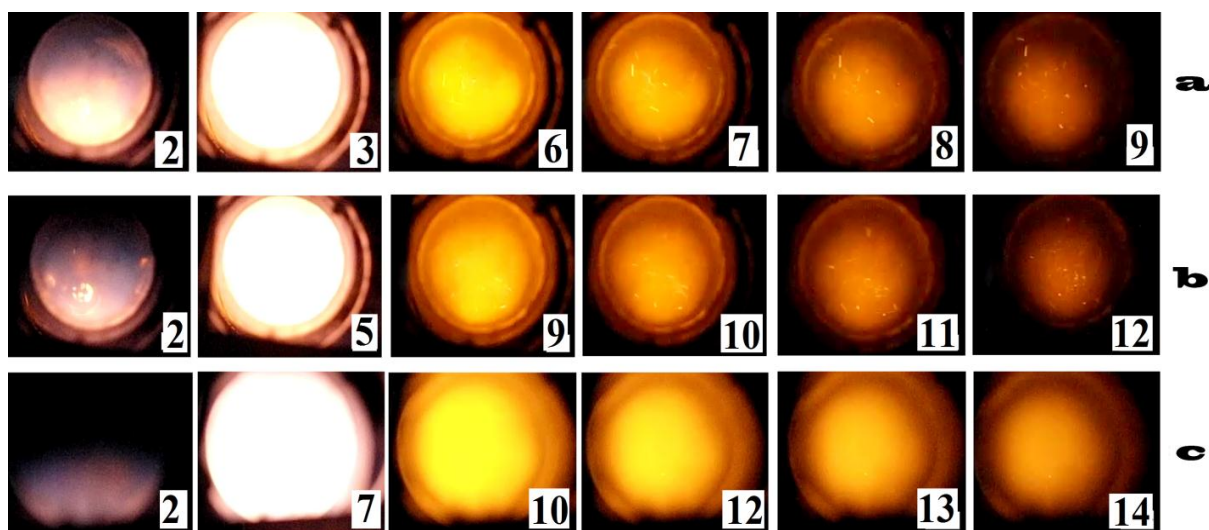


Рис. 4.3

а) Высокоскоростная съемка каталитического воспламенения смеси  $40\% \text{H}_2 + \text{воздух}$  над Pt проволокой. 1200 кадров в секунду,  $T_0 = 525 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $P_0 = 135 \text{ Торр}$ . 1200 В.

б) Высокоскоростная съемка каталитического воспламенения смеси  $(80\% \text{H}_2 + 20\% \text{CH}_4)_{\text{стехиом}} + \text{O}_2$  над Pt проволокой. 1200 кадров в секунду,  $T_0 = 525 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $P_0 = 135 \text{ Торр}$ . 0 В.

с) Высокоскоростная видеосъемка каталитического воспламенения смеси  $(80\% \text{H}_2 + 20\% \text{CH}_4)_{\text{стехиом}} + \text{O}_2$  над Pt проволокой. 1200 кадров в секунду,  $T_0 = 525 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $P_0 = 135 \text{ Торр}$ . 1200 В.

Первый кадр соответствует моменту возникновения пламени.

Обратим внимание, что последовательности кадров каталитического воспламенения водорода в отсутствие поля и в приложенном поле не отличаются. Это означает, что твердые частицы, возникающие при горении, которые образуются при разложении летучего оксида платины в газовой фазе [17] до металлической Pt, проводят электричество. Это согласуется с литературными данными [38], согласно которым  $\alpha\text{-PtO}_2$  является полупроводником n-типа с высокой электропроводностью (как и сама Pt). Из Рис. 4.3 можно оценить относительные видимые скорости распространения пламени в экспериментах а - с по времени, в течение которого интенсивность хемилюминесценции достигает максимума [8]. Из Рис. 4.3 видно, что пламя водорода (Рис. 4.3а) распространяется с наибольшей скоростью, поскольку максимальная

интенсивность хемилюминесценции достигается уже на третьем кадре. Как видно из Рис. 4.3б пламя смеси водород-метан в отсутствие приложенного электрического поля имеет видимую скорость, меньшую, чем пламя водорода (максимальная интенсивность хемилюминесценции достигается на пятом кадре) в соответствии с литературными данными [8], указывающими на то, что пламя смесей метан-кислород распространяется с меньшими скоростями, чем пламя водород-кислород.

Из Рис. 4.3с видно, что приложение электрического поля (1200 В) приводит к исчезновению твердых частиц из реакционного объема, т.е. эти частицы заряжены. Это может быть связано с явлением хемионизации, наблюдаемым при горении углеводородов [39]. Например, положительные ионы и электроны, образующиеся во фронте пламени, могут быть захвачены Pt содержащими частицами, и последние приобретают заряд [40, 41]. Как видно из Рис. 4.3в, водородно-метановое пламя в присутствии электрического поля имеет видимую скорость даже меньшую, чем при его отсутствии (максимальная интенсивность хемилюминесценции достигается на седьмом кадре). Мы показали в [17], что Pt-содержащие частицы, распространяющиеся в объем реактора в результате процессов переноса массы, действуют как каталитические центры, на которых происходит воспламенение при распространении фронта пламени. Таким образом, при приложении электрического поля каталитические центры приобретают заряд и удаляются из объема, что должно привести к уменьшению скорости пламени.

Таким образом, интерпретация последовательностей кадров, приведенных на Рис. 4.3, согласуется с литературными данными.

Далее исследовали морфологию осадка на Pt с использованием смеси  $(80\% \text{H}_2 + 20\% \text{CH}_4)_{\text{stoich}} + \text{O}_2$  в качестве прекурсора. SEM анализ поверхности проволоки не показывает каких-либо углеродных структур на поверхности благородного металла, как при воспламенении (140 Торр), так и при “темновой” реакции (70 Торр) смеси  $(\text{H}_2 + \text{CH}_4)_{\text{стехиом}} + \text{O}_2$ . Результаты СЭМ-исследования поверхности благородного металла, обработанной в условиях обоих режимов горения, показаны на Рис. 4.4. Элементный анализ приведен в Таблице 1.

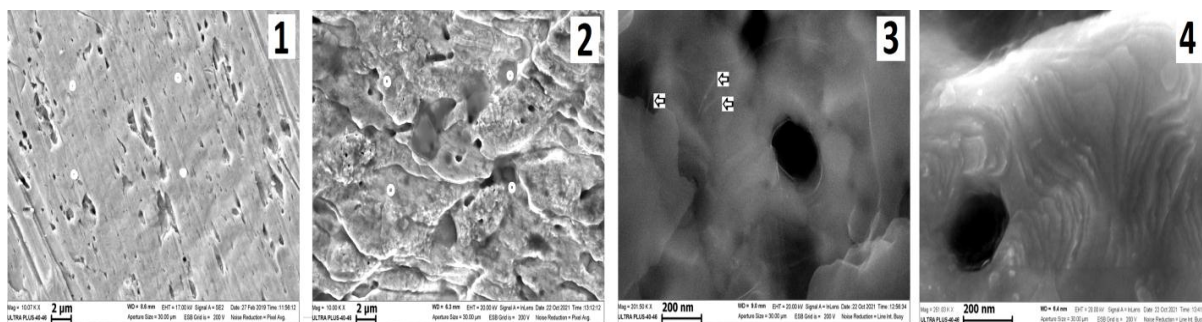


Рис. 4.4

- 1 - SEM микрофотография необработанной Pt-проволоки;  
 2 - SEM микрофотография проволоки Pt, обработанной 20 воспламенениями смеси (80% H<sub>2</sub> + 20% CH<sub>4</sub>)<sub>стехиом</sub> + O<sub>2</sub> (P = 140 Торр) и 20 обработками темновой реакцией (P = 100 Торр), T = 530 °C;  
 3, 4 - Микрофотография 2) при большем увеличении.  
 Белые кружки на микрофотографиях 1, 2 указывают точки анализа. Средние значения приведены в Таблице 1.

Таблица 1. Поверхностный элементный анализ образцов 1 и 2.

Processing option : All elements analysed (Normalized)

Mean	1	4.05	6.25	10.29	79.41
Mean	2	41.55	13.12	6.80	38.53
Spectrum		C	Al	Cu	Pt

Все результаты приведены в атомарных %

Как видно из Таблицы 1, поверхность обработанной проволоки содержит больше углерода, чем необработанная. Однако из Рис. 4.3 (3, 4) видно, что углеродные нанотрубки практически не образуются, (показано стрелками на Рис. 4.3 (3)) в отличие от смеси (H<sub>2</sub> + C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>)<sub>стехиом</sub> + O<sub>2</sub> для которой синтез углеродных нанотрубок протекает эффективно в “темновом” режиме (см. §6 главы II).

Обратим внимание, что необработанный образец представляет собой поверхность со следами прокатки [Рис. 4.3 (1)]. В образце, обработанном воспламенениями, развиваются дефекты в виде отверстий [Рис.4.3 (2-4)]. Эти дефекты, также, как описано в §5 Главы 1, расположены на фигурах травления; травящие вещества, очевидно, являются активными промежуточными продуктами окисления H<sub>2</sub>, аналогичное травление ранее наблюдалось для поверхностей Rh, Ru и Pd [15] при их обработке горением H<sub>2</sub>.

Суммируем полученные результаты.

Показано, что пределы воспламенения смесей 2H<sub>2</sub> + O<sub>2</sub> и (80% H<sub>2</sub> + 20% CH<sub>4</sub>)<sub>стехиом</sub> + O<sub>2</sub> над Pt проволокой не зависят от приложенного напряжения без разряда до 1200 В. Показано, что для смесей (80% H<sub>2</sub> + 20% CH<sub>4</sub>)<sub>стехиом</sub> + O<sub>2</sub> приложение электрического поля (1200 В) приводит к исчезновению из реакционного объема частиц, содержащих Pt, образованных разложением летучего оксида платины в газовой фазе. Таким образом, эти частицы заряжены. Это может быть связано с явлением хемионизации,

наблюдаемым при горении углеводородов. Показано, что при горении смеси (80%  $\text{H}_2$  + 20%  $\text{CH}_4$ )<sub>стехиом</sub> +  $\text{O}_2$  углеродные нанотрубки практически не образуются в отличие от горения смеси ( $\text{H}_2$  +  $\text{C}_4\text{H}_8$ )<sub>стехиом</sub> +  $\text{O}_2$ .

### Выводы к Главе III.

Показано, что в реакторе, обработанном воспламенениями, температура воспламенения смеси 70%  $\text{H}_2$  + 30% метан + воздух над поверхностью родия составляет 62 °С. Этот результат указывает на потенциал использования родиевого катализатора для снижения температуры каталитического воспламенения топлив на основе смесей водорода и метана. Выявлено критическое условие для объемного каталитического воспламенения этих смесей: воспламенение в объеме происходит при 45%  $\text{H}_2$ , но оно отсутствует при  $\leq 40\%$   $\text{H}_2$ . Если  $\text{H}_2 \leq 40\%$ , происходит только медленная поверхностная реакция; это явление качественно описывается нашими предыдущими расчетами. Выявлено, что эффективные энергии активации как “верхнего”, так и “нижнего” каталитических пределов воспламенения смеси  $\text{H}_2$ + метан в диапазоне линейности примерно равны ( $2.5 \pm 0.6$ ) ккал/моль; это означает, что ключевые реакции, ответственные за возникновение ВПКВ и НПКВ почти наверное, одни и те же. Показано, что для катализатора Rh/Pd процесс развития цепи, скорее всего, имеет гетерогенный характер, поскольку эффективная энергия активации составляет  $< 3$  ккал/моль. Экспериментальное определение температур воспламенения и эффективных энергий активации воспламенения смесей 5÷40%  $\text{H}_2$ - воздух над Rh и смесей (30 ÷ 70%  $\text{H}_2$  + 70 ÷ 30%  $\text{C}_2\text{H}_6$  (или  $\text{C}_2\text{H}_4$ ))<sub>стехиом</sub> + воздух над Rh и Pd при 1 атм проводили в диапазоне температур 20-300 °С в статических условиях с целью сравнения каталитической эффективности Rh и Pd и установления факторов, определяющих значения эффективных энергий активации. Показано, что полученные значения эффективной энергии активации находятся во взаимном согласии и характерны для поверхностного характера действия Rh; Rh более каталитически активен, чем Pd. Установлено, что при 1 атм НПКВ смеси  $2\text{D}_2$  +  $\text{O}_2$  над дейтеридом родия заметно ниже, чем у  $2\text{H}_2$  +  $\text{O}_2$  над гидридом Rh; таким образом, воспламеняемость  $\text{D}_2$  над Rh выше, чем  $\text{H}_2$  как и при давлениях до 200 Торр. Были определены ключевые особенности каталитического воспламенения на металлических родии и палладии в ряду смесевых горючих: а именно водород + синтез-газ и водород + углеводород (этан, этилен, пропан, пентан) + воздух, чтобы установить границы областей каталитического воспламенения, зависимости эффективных энергий

активации воспламенения от природы углеводорода и роль процессов темного окисления. Было показано, что в условиях наших экспериментов определяющим фактором каталитического воспламенения является не химическая природа катализатора, а содержание углеводорода  $C_2$  в смеси с  $H_2$ . Пределы каталитического воспламенения синтез-газа над Rh/Pd качественно отличаются от зависимостей для горючих водород-углеводород: зависимость “нижнего” каталитического предела имеет отчетливый максимум, что указывает на сложный механизм каталитического процесса; зависимость Аррениуса  $\ln[H_2]_{lim} \text{ on } 1/T$  не выполняется. Следовательно, следует уточнить интерпретацию “верхнего” и “нижнего” пределов каталитического воспламенения, приведенную в литературе. Для реакции каталитического окисления синтез-газа и углеводородов с длинными цепями следует учитывать изменение природы поверхности за счёт различной сорбционной способности свежего и обработанного воспламенениями гидрида родия в отношении молекул CO, исходных углеводородов и продуктов горения.

Большие периоды задержки каталитического воспламенения смесей водород– н-пентан (десятки секунд) и отсутствие зависимости этих периодов от начальной температуры позволяют сделать вывод, что каталитическое воспламенение смесей водород– н-пентан определяется скоростью переноса молекул углеводорода на поверхность каталитической проволоки. Таким образом, при окислении смесей водород-углеводород для метана основным фактором, определяющим каталитическое воспламенение, является реакция окисления водорода на поверхности катализатора. С увеличением числа атомов углерода в углеводороде факторы, связанные с химической структурой, то есть реакционной способностью углеводорода при каталитическом окислении, начинают играть значительную роль; и тогда скорость окисления уже определяется скоростью процессов переноса молекул углеводорода на поверхность катализатора.

Экспериментальные исследования горения смесей водород-метан при низком давлении проводили над поверхностью Pt при суммарных давлениях от 20 до 180 Торр и начальных температурах 400-600 °C с целью установления зависимости пределов каталитического воспламенения над Pt от температуры и выявления особенностей воспламенения смесей водород-метан над Pt в постоянном электрическом поле при отсутствии разряда. Было показано, что пределы воспламенения смесей  $2H_2 + O_2$  и  $(80\% H_2 + 20\% CH_4)_{\text{стехиом}} + O_2$  над Pt проволокой не зависят от приложенного напряжения без разряда до 1200 В. Мы показали, что для смесей  $(80\% H_2 + 20\% CH_4)_{\text{стехиом}} + O_2$  приложение электрического поля (1200 В) приводит к исчезновению из

реакционного объема частиц, содержащих Pt, образовавшихся в результате разложения летучего оксида платины в газовой фазе. Таким образом, что эти частицы заряжены. Это может быть связано с явлением хемионизации, наблюдаемым при сгорании углеводородов. Показано, что при окислении смеси (80% H<sub>2</sub> + 20% CH<sub>4</sub>)<sub>стехиом</sub> + O<sub>2</sub> углеродные нанотрубки практически не образуются в отличие от смеси (H<sub>2</sub> + C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>)<sub>стехиом</sub> + O<sub>2</sub>.

### Литература к Главе III .

- [1] B.Nagalim, F. Duebel, K. Schmillen, Performance study using natural gas, hydrogen-supplemented natural gas and hydrogen in AVL research engine, *Int. J. of Hydrogen Energy*, 1983, V.8, P.715.
- [2] V.A.Bunev, A.A.KorzHAVIN, P.K.Senachin, Analysis of influence of different factors on characteristics of methane flammability *Polzunovskii vestnik*, 2012, V.3, P.5 (in Russian).
- [3] V.A.Bunev, V.S.Babkin, A.V.Baklanov, V.V.Zamashikov, I.G.Namyatov, Selective Oxidation of Hydrogen in Rich Hydrogen–Methane–Air Flames, *Combustion, Explosion and Shock Waves*, 2007, V.43, P.493.
- [4] S.O.Akansu, Z. Dulger, N.Kahranman, N. T. Veziroglu, Internal combustion engines fueled by natural gas—hydrogen mixtures, *Int. J. of Hydrogen Energy*, 2004, V.29, P.1527.
- [5] F.Ma, S.Ding, Y. Wang, Y. Wang, J. Wang, S.Zhao, Study on combustion behaviors and cycle-by-cycle variations in a turbocharged lean burn natural gas SI engine with hydrogen enrichment, *Int. J. of Hydrogen Energy*, 2008, V.33, P.7245.
- [6] F. E. Lynch, R.W. Marmaro, 1992, *Patent No. 5139002*. United States of America.
- [7] F. Ma, H. Liu, Y. Wang, J. Wang, S. Ding, S. Zhao, Effects of combustion phasing, combustion duration, and their cyclic variations on Spark-Ignition (SI) engine efficiency. SAE Paper 2008-01-1633
- [8] B. Lewis, G. Von Elbe, *Combustion, Explosions and Flame in Gases*, New York, London, Acad.Press, 1987.
- [9] K. Persson, L.D. Pfefferle, W. Schwartz, A.Ersson, S.G. Jaras,. Stability of palladium-based catalysts during catalytic combustion of methane: The influence of water, *Applied Catalysis B: Environmental*, 2007, V.74, P.242.
- [10] A. Fernández, G.M. Arzac, U.F. Vogt, F. Hosoglu, A. Borgschulte, M.C.J Jiménez de Haro, O. Montes, A. Züttel, Investigation of a Pt containing washcoat on SiC foam for hydrogen combustion applications, *Appl. Catal. B*, 2016, V.180, P. 336.

- [11] Rubtsov, N.M., Chernysh, V.I., Tsvetkov, G.I., Troshin, K.Ya., Shamshin I.O., Ignition of hydrogen-methane-air mixtures over Pd foil at atmospheric pressure, *Mendeleev Commun.*, 2019, V.29, P. 469
- [12] N.M. Rubtsov, V.I. Chernysh, G.I. Tsvetkov, K.Ya. Troshin, O.I. Shamshin, The features of hydrogen ignition over Pt and Pd foils at low pressures, *Mendeleev Commun.*, 2018, V.28, P. 216.
- [13] N.M. Rubtsov, V.I. Chernysh, G.I. Tsvetkov, K.Ya. Troshin and I.O. Shamshin, The phenomenon of negative temperature coefficient in palladium-initiated combustion of hydrogen–propane–air mixtures, *Mendeleev Commun.*, 2021, V.31, P.274.
- [14] N.M. Rubtsov, B.S. Seplyarski, M.I. Alymov, *Initiation and flame propagation in combustion of gases and pyrophoric metal nanostructures*, Springer Nature Switzerland AG, 2021.
- [15] N.M. Rubtsov, G.I. Tsvetkov, V.I. Chernysh, K.Ya. Troshin, Features of hydrogen and deuterium ignition over noble metals at low pressures *Comb. and Flame*, 2020, V.218, P.179.
- [16] A. P. Kalinin, N. M. Rubtsov, A. N. Vinogradov, V. V. Egorov, N. A. Matveeva, A. I. Rodionov, A. Yu. Sazonov, K. Ya. Troshin, G. I. Tsvetkov, and V. I. Chernysh, Ignition of Hydrogen–Hydrocarbon (C1–C6)–Air Mixtures over the Palladium Surface at 1–2 Atm, *Russian Journal of Physical Chemistry B*, 2020, V.14, P.413.
- [17] N.M. Rubtsov, A.N. Vinogradov, A.P. Kalinin, A.I. Rodionov, K.Ya. Troshin, G. I. Tsvetkov, V.I. Chernysh, Cellular combustion and delay periods of ignition of a nearly stoichiometric H<sub>2</sub>–air mixture over a platinum surface, *Mendeleev Commun.*, 2016, V.26, P.160.
- [18] N. M. Rubtsov, V. I. Chernysh, G. I. Tsvetkov, K.Ya. Troshin, I.O. Shamshin, Surface modes of catalytic ignition of flammable gases over noble metals, *Mendeleev Commun.*, 2022, V.32, P.564.
- [19] T. Alasard, Low Mach Number Limit of the Full Navier-Stokes Equations, *Archive for Rational Mechanics and Analysis*, 2006, 180, 1.
- [20] V. Akkerman, V. Bychkov, A. Petchenko and L.-E. Eriksson, Accelerating flames in cylindrical tubes with nonslip at the walls, *Combustion and Flame*, 2006, V.145, P.206.
- [21] Cho E.-S., Chung S. H. Improvement of flame stability and NO<sub>x</sub> reduction in hydrogen-added ultralean premixed combustion. *Journal of Mechanical Science and Technology*. 2009. Vol. 23. No. 3. P. 650. DOI: 10.1007/s12206-008-1223-x
- [22] Razali H., Sopia, K., Mat S. Green fuel: 34% reduction of hydrocarbons via hydrogen (Al+HCl) blended with gasoline at maximum torque for motorcycle operation. *ARPJ Journal of Engineering and Applied Sciences*. 2015. Vol. 10. No. 17. P. 7780.

- [23] N.M. Rubtsov, *The Modes of Gaseous Combustion*, Springer International Publishing, 2016.
- [24] Engineering ToolBox, *Coefficients of Linear Thermal Expansion* (2003) [online] Available at: [https://www.engineeringtoolbox.com/linear-expansion-coefficients-d\\_95.html](https://www.engineeringtoolbox.com/linear-expansion-coefficients-d_95.html)
- [25] S.M.Repinski, *Introduction into chemical physics of the solid surfaces*, Novosibirsk: “Nauka”, Sibir publishing company, 1993 (in Russian).
- [26] N.N. Semenov, *O nekotorych problemah himicheskoi kinetiki i reaktsionnoi sposobnosti*, (On some problems of chemical kinetics and reaction ability), 1958, 685 p., Academy of Sciences of the USSR, Moscow (in Russian).
- [27] C. Appel, J. Mantsaras, R. Schaeren, R. Bombach, and A. Inauen, Catalytic combustion of hydrogen – air mixtures over platinum: validation of hetero-homogeneous reaction schemes, *Clean Air*, **5**, 2004, 21.
- [28] IAEA safety standards series. *Design of reactor containment systems for nuclear power plants safety guide no. NS-G-1.10* (2004)
- [29] Horn R, Williams K, Degenstein N, Bitschlarsen A, Dallenogare D, Tupy S et al, Methane catalytic partial oxidation on autothermal Rh and Pt foam catalysts: oxidation and reforming zones, transport effects, and approach to thermodynamic equilibrium. *J Catal*, **249**, 2007, 380.
- [30] Nikolai M. Rubtsov, Victor I. Chernysh, Georgii I. Tsvetkov, Kirill Ya. Troshin, Igor O. Shamshin, The features of ignition of hydrogen–methane and hydrogen–isobutene mixtures with oxygen over Rh and Pd at low pressures, *Mendeleev Commun.*, **32**, 2022, 405.
- [31] Nikolai M. Rubtsov, Victor I. Chernysh, Georgii I. Tsvetkov, Kirill Ya. Troshin and Igor O. Shamshin, Surface modes of catalytic ignition of flammable gases over noble metals *Mendeleev Commun.*, **32**, 2022, 564.
- [32] Davy H. Some new experiments and observations on the combustion of gaseous mixtures with an account of a method of preserving a continuous light in mixtures of inflammable gases and air without flame. *Phil. Trans. R. Soc. London A.*, 1817, V. 107. P.77.
- [33] J.M. Herreros, S.S. Gill, I. Lefort, A. Tsolakis, P. Millington, E. Moss, Enhancing the Low Temperature Oxidation Performance over a Pt and a Pt-Pd Diesel Oxidation Catalyst, *Appl. Catal. B Environ.*, 2014, V.147, P.835.
- [34] V. Dupont, S.-H. Zhang, A. Williams, Catalytic and inhibitory effects of Pt surfaces on the oxidation of CH<sub>4</sub>/ O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> mixtures, *Chem. Eng. Science*, 2001, V.56, P. 1291.
- [35] D.J. Worth, M. E. J. Stettler, P. Dickinson, K. Hegarty, A.M. Boies, Characterization and Evaluation of Methane Oxidation Catalysts for Dual-Fuel Diesel and Natural Gas Engines, *Emiss. Control Sci. Technol.*, 2016, V.2, P. 204

- [36] Z. A. C. Ramli, S. K. Kamarudin, Platinum-Based Catalysts on Various Carbon Supports and Conducting Polymers for Direct Methanol Fuel Cell Applications: A Review, *Nanoscale Res. Lett.*, 2018, V.13, P.410.
- [37] J. C. Chaston, Reaction of Oxygen with the Platinum Metals. The oxidation of platinum, *Platinum Met. Rev.*, 1964, V.8, P.50.
- [38] N.P.Ivanova, I.A.Velikanova, P.B.Kubrack , *Electrochemical Synthesis*, Minsk, BGTU, 2011, (in Russian) [elib.belstu.by/ehlektroximicheskii-sintez-n.p.-ivanova-i.a.-velikanova-p.b.-kubrak.pdf](http://elib.belstu.by/ehlektroximicheskii-sintez-n.p.-ivanova-i.a.-velikanova-p.b.-kubrak.pdf)
- [39] H. F. Calcote, R. J. Gill, Development of the chemical kinetics for an ionic mechanisms of soot formation in flames, AeroChem Research Laboratories, Inc., P.O. Box 12, Princeton, Proc. Zel'dovich Memorial Int. Conf. on Combustion, Moscow, 1994, V. 2, P. 16.
- [40] J. Lahaye, G. Prado, Formation of carbon particles from a gas phase: Nucleation phenomenon. *Water, Air, and Soil Pollution* 1974, V.3, P.473.
- [41] N. M. Rubtsov, B. S. Seplyarskii, V. I. Chernysh, G. I. Tsvetkov, Yu. A. Gordopolov and V. E. Fortov, Formation of liquid and solid dusty crystals in gas-phase combustion reactions, *EPL*, 2012, 97, 15003.

#### **Глава IV**

### **Особенности взаимодействия поверхностей благородных металлов с распространяющимся фронтом пламени**

Влияние препятствий, расположенных в разных объемах, заполненных горючей смесью, на распространение фронта пламени (ФП) исследуется в течение длительного времени. Эти исследования проводятся с целью установить зависимость режима горения от типа препятствий и возможность влиять на режимы горения, изменяя форму препятствий. Известно, что если состав газовой смеси далек от концентрационных пределов воспламенения, то скорость распространения пламени при наличии препятствий может быстро увеличиться до сверхзвуковых значений. При изучении быстро ускоряющегося пламени можно наблюдать ДДТ (deflagration to detonation transition), однако скорость сверхзвуковой волны горения при наличии препятствий часто ниже скорости Чепмена–Жуге. Следовательно, с практической точки зрения наиболее важный аспект в исследовании ускоренного пламени обусловлен проблемами эксплуатации двигателей и взрывобезопасности и связан главным образом с переходом быстрого горения в нестационарные квазидетонационные режимы, разрушающее воздействие

которых более эффективно, чем в режиме Чепмена–Жуге. Следует отметить, что влияние препятствий может проявляться двояко: в поддержании детонационной волны в результате отражений ударных волн и в тушении детонационной волны в результате тепловых потерь. Можно перенести упомянутое на начальную стадию ускорения пламени, а именно на тот момент, когда ламинарное пламя встречает препятствие; это является предметом настоящей главы. Это взаимодействие вызывает развитие неустойчивости пламени, способствуя его ускорению. С другой стороны, контакт фронта пламени с поверхностью реактора приводит к увеличению вклада гетерогенных реакций, в частности, обрыва реакционных цепей. Этот последний процесс должен способствовать подавлению пламени. Этот неоднозначный механизм действия препятствий проявляется, в частности, в том, что физические средства подавления детонации (сетки, сопла и т.д.) не всегда эффективны. Вклад обоих этих процессов также определяется геометрией объема, в котором распространяется пламя, и материалом препятствий, с которыми взаимодействует пламя.

В данной Главе установлены особенности проникновения фронта пламени разбавленной смеси метан-кислород в объемах сложной геометрии в лабораторном масштабе установки. Было показано, что процесс распространения пламени в условном помещении, содержащем внутреннее пространство с двумя отверстиями и легковоспламеняющимся материалом внутри, демонстрирует большое разнообразие режимов горения в зависимости от геометрии этого сложного объема. Следовательно, предварительный численный расчет ожидаемых особенностей распространения пламени не всегда может быть успешным. Таким образом, реальный эксперимент в лабораторных условиях, предполагающий возможность масштабирования процесса, представляется наиболее информативным.

Проведено исследование поведения Pt поверхности в пламени горения метана в условиях турбулентного течения. Показано, что при определенных условиях Pt катализатор может подавлять горение и тем самым проявлять противоположный эффект из-за высокой эффективности поверхности Pt, покрытой слоем оксида Pt, в реакции обрыва цепей. Следовательно, кинетические факторы могут быть определяющими даже в условиях высокой турбулентности. Установлены особенности окисления водорода и метана над платиной и палладием при низких давлениях (70 - 200 Торр). Значение эффективной энергии активации темновой реакции над Pd оценивается как  $E = 4.1 \pm 1$  ккал/моль, что характерно для поверхностного процесса. В наших условиях никакой темновой реакции на Pt проволоке не наблюдалось. Было показано, что скорость обрыва цепи определяет величину критического диаметра для проникновения пламени через

цилиндры Pt или Pd; эффективность поверхности Pd в реакции обрыва цепей намного выше, чем у Pt.

Целью этой Главы было установление газодинамических и кинетических особенностей проникновения метано-кислородного пламени через препятствия различной геометрии и материалов (включая благородные металлы) с использованием высокоскоростной киносъемки.

Ключевые слова: распространение пламени, родий, палладий, платина, горение, метан, кислород, воздух, препятствие, сложная геометрия, турбулентность

## **§1. Распространение ламинарных пламён смесей природного газа и кислорода в объемах сложной геометрии.**

Процессы горения в больших объемах привлекают большой интерес в последние десятилетия. Испытания в больших объемах проводятся для характеристики взрыва и детонации водородно-воздушных и водородно-кислородных смесей. В большинстве существующих экспериментов для таких типов взрывов используются ударные трубы. Небольшая часть этих работ посвящена экспериментам в сферической геометрии [1, 2].

Однако возможность переноса результатов малых огневых испытаний на крупные масштабы является основной проблемой, с которой сталкиваются исследователи. Поэтому трудно предсказать и предвидеть развитие крупномасштабного пожара. Для решения этой проблемы необходима разработка подхода, сочетающего эксперименты и моделирование. Более того, необходимой стратегией является многомасштабный анализ [3]. В то же время из существующих публикаций можно сделать вывод, что моделирование и, соответственно, понимание воспламенения и горения в больших объемах при наличии сеточных и иных препятствий все еще недостаточно удовлетворительны. В частности, это связано с отсутствием экспериментальных данных из-за дороговизны и опасности создания крупномасштабных экспериментальных стендов.

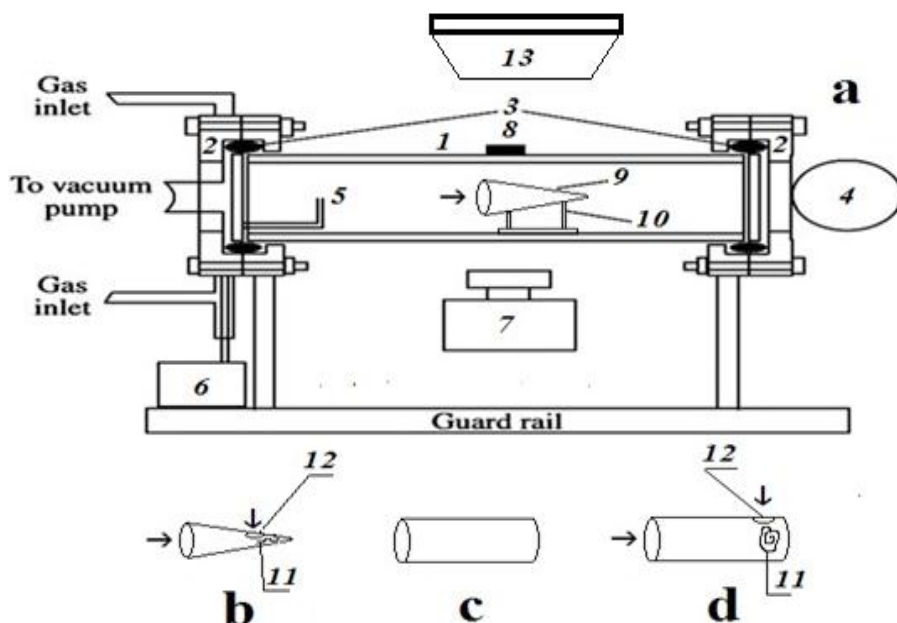
Как показано в [4], скорости распространения сферического фронта горения в рамках уравнений Навье-Стокса для сжимаемой реагирующей среды в акустическом приближении с учетом механизма цепной реакции практически одинаковы как для малого, так и для большого масштабов. Это означает, что для дозвукового пламени, возможно, не следует ожидать проявления масштабных эффектов. Однако исключением могут быть термоакустические неустойчивости сферического фронта пламени в бедных водородно-воздушных смесях, поскольку в процессе распространения пламени возникают

длинноволновые возмущения, которые возбуждаются заметно позже момента, когда фронт пламени касается боковых стенок небольшого лабораторного реактора. Данные, полученные в [5], являются аргументом в пользу существования масштабного эффекта при возникновении такого типа неустойчивости.

Как видно из вышесказанного, можно ожидать отсутствия масштабного эффекта при дозвуковом горении стехиометрических смесей углеводородов с окислителем. Поэтому, принимая во внимание тот факт, что требуемой стратегией является многомасштабный анализ, были проведены эксперименты по распространению волн горения в смесях метан-кислород в объемах лабораторного масштаба сложной геометрии. Экспериментальные данные качественно проиллюстрированы на основе реактивных уравнений Навье-Стокса для сжимаемой среды с учетом механизма цепной реакции. Результаты должны быть важны для моделирования проблем взрывобезопасности для объемов сложной геометрии. Данный параграф направлен на установление режимов проникновения фронта пламени разбавленной метано-кислородной смеси через препятствия в объемах сложной геометрии в установке лабораторного масштаба.

### Экспериментальная часть

Эксперименты проводили со стехиометрическими смесями метана - кислород, разбавленными  $\text{CO}_2$  и  $\text{Kr}$ , при начальных давлениях 100 - 200 Торр и 298 К в горизонтально расположенном цилиндрическом кварцевом реакторе длиной 70 см и диаметром 14 см. Электрод искрового зажигания был расположен рядом с левым торцом реактора (Рис. 1.1).



## Рис. 1.1

а - экспериментальная установка. (1) кварцевый реактор, (2) шлюз из нержавеющей стали, (3) силиконовая прокладка, (4) затвор из нержавеющей стали, (5) искровые электроды, (6) источник питания разряда, (7) высокоскоростная цветная кинокамера, (8) микрофон, (9) полый конус, (10) крепежный элемент, (11) катушка провода Rh/Pd, (12) отверстие, (13) - поворотное зеркало;

б – полый конус с отверстием и витком проволоки Rh / Pd внутри; с – полый цилиндр; d - полый цилиндр с отверстием и витком проволоки Rh / Pd внутри.

Реактор был закреплен в двух шлюзах из нержавеющей стали на торцах, снабженных входами для откачки и напуска газа, а также предохранительной дверцей, которая открывалась наружу, когда общее давление в реакторе превышало 1 атм [6]. Препятствия, показанные на Рис. 1.1, размещали внутри реактора. Они включали пластиковый конус с отверстием  $d=40$  мм, направленным в сторону распространяющегося фронта пламени, и длиной 110 мм (Рис. 1.1а), и пластиковый конус с отверстием  $d=40$  мм, длиной 110 мм и отверстием на образующей конуса; Виток Rh/Pd проволоки помещали в вершину конуса (Рис. 1.1б). Использовали также пластиковые цилиндры длиной 110 мм и диаметрами  $d=25, 40, 50, 60, 110$  мм (Рис. 1.1с) и пластиковый цилиндр  $d=40$  мм с отверстием на образующей цилиндра; спираль Rh/Pd была размещена в торце цилиндра (рис. 1.1д). Образец Rh был изготовлен путем электрохимического осаждения слоя Rh толщиной 15 мкм на проволоку Pd (толщиной 0.3 мм и длиной 80 мм).

Использовали предварительно приготовленную горючую смесь (15.4%  $\text{CH}_4$  + 30.8%  $\text{O}_2$  + 46%  $\text{CO}_2$  + 7.8% Ar);  $\text{CO}_2$  добавляли для уменьшения скорости фронта пламени и улучшения качества съемки; Ar добавляли для уменьшения порога разряда. Реактор заполняли горючей смесью до необходимого давления. Затем проводили инициирование искрой (энергия разряда составляла 1.5 Дж). Скоростную съемку динамики воспламенения и распространения фронта пламени проводили сбоку реактора цветной высокоскоростной цифровой камерой Casio Exilim F1 Pro (частота кадров  $600 \text{ c}^{-1}$ ) [7]; сверху реактора располагали поворотное зеркало. Видеофайл сохраняли в памяти компьютера и выполняли его покадровую обработку [7]. Изменение давления в процессе горения регистрировали пьезоэлектрическим датчиком, синхронизированным с разрядом. Использовали химически чистые газы и 99.85% палладий.

## Результаты и обсуждение

На Рис. 1.2 показаны результаты скоростной съемки распространения пламени в полном цилиндре (Рис. 1.2а) и конусе (Рис. 1.2б), расположенных в кварцевом реакторе. Как видно на (Рис. 1.2а, б), распространение пламени как в полном цилиндре, так и в конусе происходит подобно распространению пламени в кварцевом реакторе, а именно пламя достигает конца цилиндра (или вершины конуса) и торца кварцевого реактора почти одновременно. Кроме того, в полном цилиндре и в кварцевом реакторе газодинамическая неустойчивость (“tulip flame” [8]) также возникает одновременно (кадр 36 Рис.1.2).

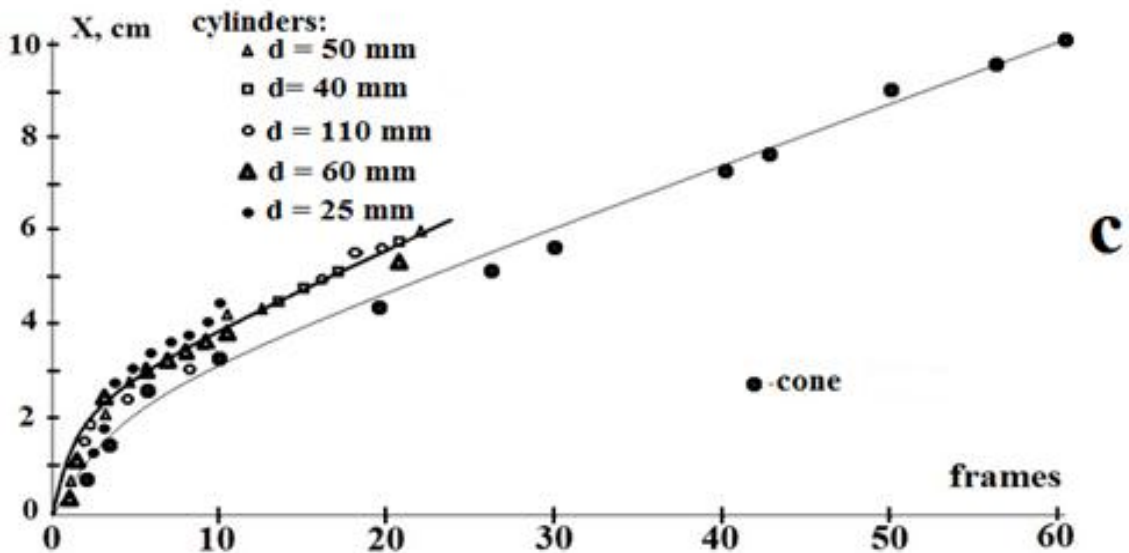
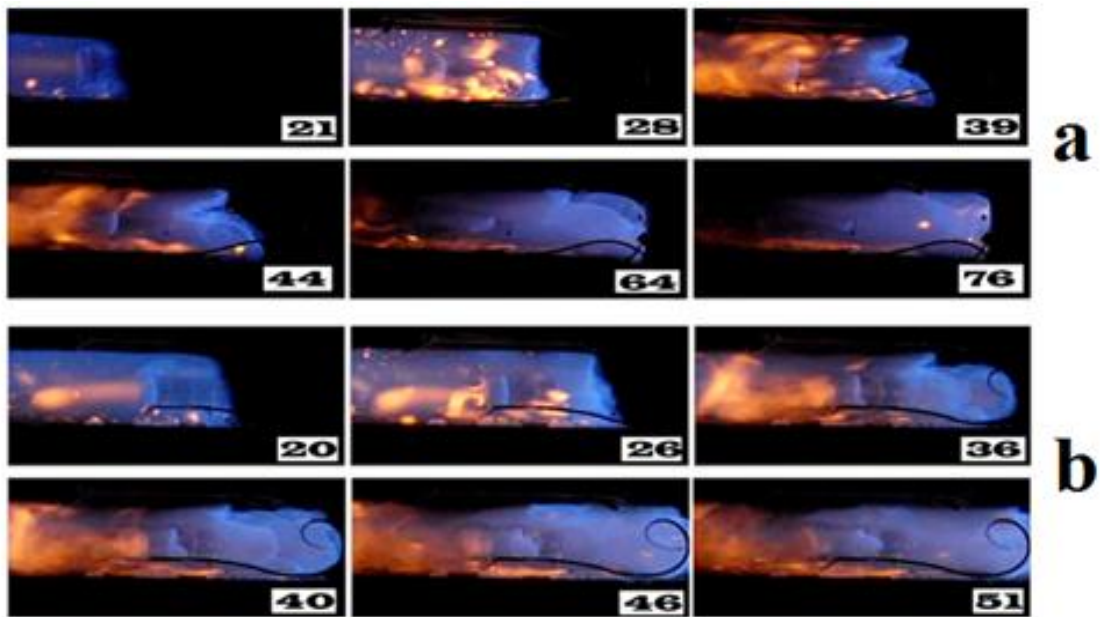


Рис. 1.2

Высокоскоростная съемка распространения фронта пламени в а) – полном конусе, б) – полном цилиндре, в) – зависимость положения фронта пламени от номера кадра.  $T_0 = 298$  К.  $P_0 = 170$  Торр. Цифра на каждом кадре соответствует номеру кадра после инициирования.

В полом конусе эта неустойчивость отсутствует. Как видно из Рис. 1.2с, видимая скорость пламени  $V_v$  (определяемая по зависимости положения фронта пламени от номера кадра) не зависит от диаметра полого цилиндра. Это означает, что вклады процессов тепловых потерь, и гетерогенного обрыва реакционных цепей относительно невелики. Обратим внимание, что значение  $V_v$  в полом конусе (85 см/с) меньше, чем для полого цилиндра (112 см/с), что указывает на бóльший вклад потерь обоих типов при распространении пламени в конусе. Обратим внимание, что значение скорости пламени в полом цилиндре близко к экспериментальному значению для смеси  $(\text{CH}_4 + \text{O}_2)_{\text{стехиом}} + 40\% \text{CO}_2$  [9].

На (Рис. 1.3а) представлены кадры высокоскоростной съемки распространения пламени в полом конусе с отверстием и витком проволоки Rh/Pd внутри (Рис. 1.1б). Такая геометрия позволяет наблюдать распространение встречных пламен в полом конусе. В эксперименте одно из пламен (слева) инициируется начальным фронтом пламени, второе (справа) возникает в верхней части полого конуса при инициировании внешним пламенем через отверстие в присутствии катализатора Rh/Pd: в отсутствие катализатора в последнем случае встречного пламени не возникает.

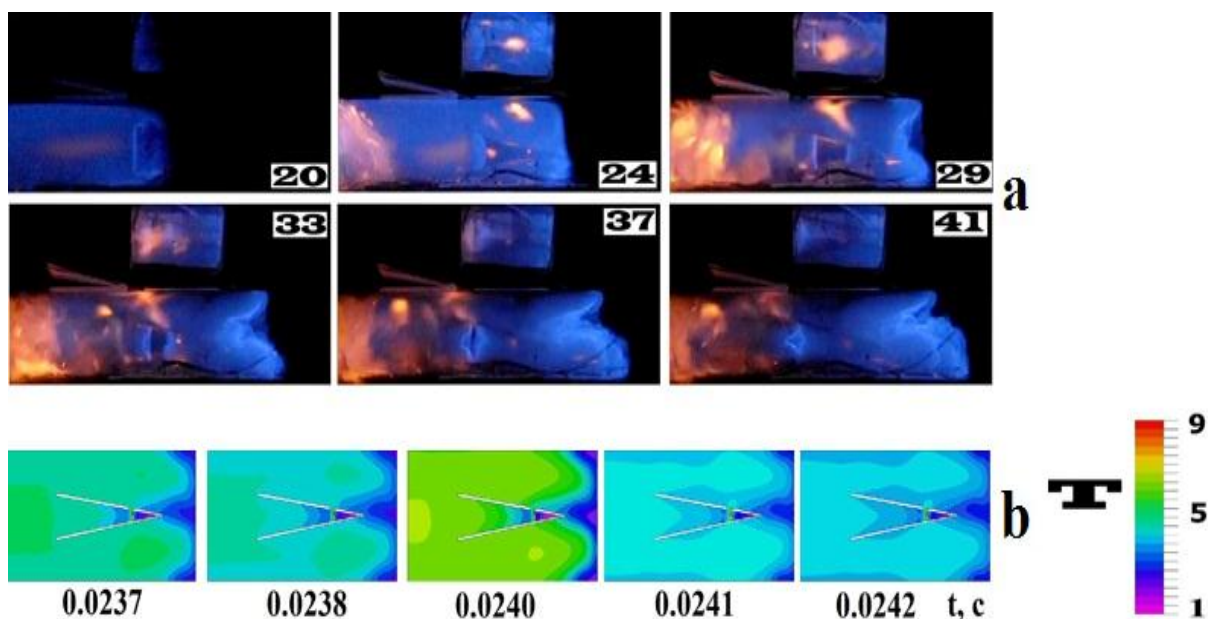


Рис. 1.3

а) Высокоскоростная съемка распространения фронта пламени в полом конусе с отверстием и витком из проволоки Rh/Pd внутри (Рис. 1.1б).  $T_0 = 298 \text{ K}$ .  $P_0 = 170 \text{ Торр}$ . Цифра на каждом кадре соответствует номеру кадра после инициирования.

б) Результаты расчета изменения безразмерной температуры для пламени в полом конусе с отверстием и витком проволоки Rh/Pd внутри.

На Рис. 1.4а показаны кадры высокоскоростной съемки распространения пламени в полом цилиндра с отверстием и витком проволоки Rh/Pd внутри (Рис. 1.1d). Такая геометрия приводит при тех же условиях (когда в полом конусе возникают встречные пламя) к генерации вихревого кольца из продуктов реакции (выделено белыми кругами), которое возникает на торце полого цилиндра (слева), инициируемое внешним пламенем через отверстие в присутствии катализатора Rh/Pd: в отсутствие катализатора вихревое кольцо не возникает.

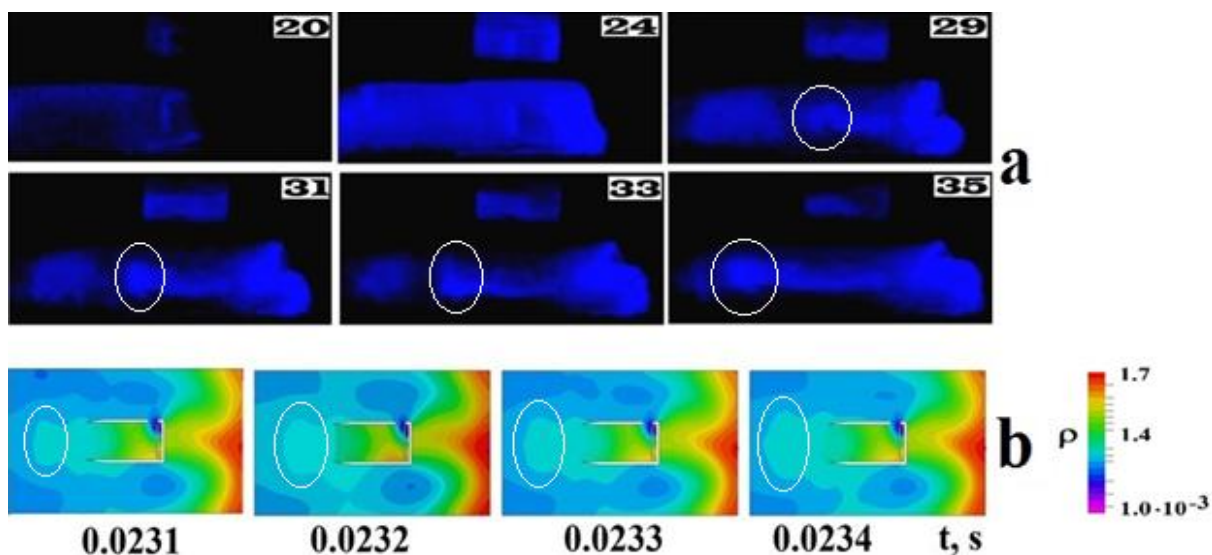


Рис. 1.4.

а) Высокоскоростная съемка распространения фронта пламени в полом цилиндра с отверстием и витком проволоки Rh/Pd внутри (Рис. 1.1 d).  $T_0 = 298$  К.  $P_0 = 170$  Торр. Цифра на каждом кадре соответствует номеру кадра после инициирования. Распространение вихревого кольца выделено белыми кружками.

б) Результаты расчета изменения безразмерной плотности пламени в полом цилиндра с отверстием и витком проволоки Rh/Pd внутри. Распространение вихревого кольца выделено белыми кружками.

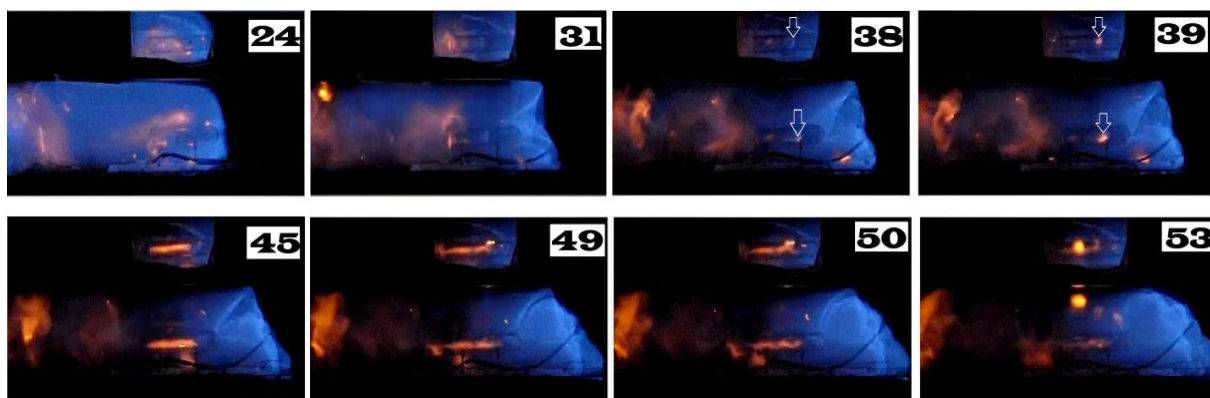


Рис. 1.5

Высокоскоростная съемка распространения фронта пламени в полом цилиндре  $d = 20$  мм с отверстием и витком проволоки Rh/Pd внутри (Рис. 1.1d).  $T_0 = 298$  К.  $P_0 = 170$  Торр. Цифра на каждом кадре соответствует номеру кадра после инициирования. Стрелки указывают на очаг воспламенения на поверхности проволоки Rh/Pd.

На Рис. 1.5 представлены кадры высокоскоростной съемки распространения пламени в полом цилиндре ( $d = 25$  мм) с отверстием и витком проволоки Rh/Pd внутри (Рис. 1.1d). Как видно из Рисунка, фронт синего пламени распространяется слева направо, затем катализатор инициирует желтое пламя, которое распространяется в противоположном направлении. Как известно, фронт пламени в углеводородно-воздушной смеси в нагретом цилиндрическом реакторе всегда желтого цвета (так называемое "горячее" пламя, [4, 10]), хотя пламя при начальной комнатной температуре в той же смеси и в том же реакторе имеет синий цвет ("холодное" пламя, [4, 10]). Цвет пламени обусловлен излучением радикалов СН (431 нм) и, возможно,  $\text{CH}_2\text{O}$  (470 нм). Желтый цвет горячего пламени вызван испусканием возбужденных атомов Na или недостатком окислителя, т.е. образованием сажи [10]. Считается [10], что блок реакций окисления углеводородов до CO реализуется в "синем", "холодном" пламени, а в "желтом", "горячем" пламени реализуется следующий блок реакций окисления CO до  $\text{CO}_2$ . Полученный результат означает, что используемая методика позволяет разделить во времени и пространстве "холодное" и "горячее" пламя в одном эксперименте. Полученный результат также важен для верификации численных моделей горения метана.

*Отметим, что приведённый пример горения метановоздушной смеси в сложном объеме не даёт возможности даже качественно предсказать поведение фронта пламени и продуктов реакции; очевидно, и то, что о достижении какого-либо количественного согласия между расчётом и экспериментом не может идти и речи.*

Мы попытались качественно учесть основные факторы при рассмотрении воспламенения каталитически нагретой проволокой [11], используя сжимаемые безразмерные реактивные уравнения Навье–Стокса в приближении малого числа Маха [4, 12-14], см. также §5 главы I. Скорость реакции в объеме была представлена элементарным цепным механизмом:  $C \rightarrow 2n$  ( $w_0$ ) и  $n + C \rightarrow 3n + \text{продукты}$ . В этом случае простое уравнение Аррениуса, как в [4] и §5 Главы I (**Приложение**), химическая реакция была представлена следующими уравнениями:

$$\rho(C_t + vC_y + uC_x) = \nabla^2 C - \beta_0 n W$$

$$\rho(n_t + vn_y + un_x) = \nabla^2 C + 2\beta_0 nW$$

$$W = C \exp(\zeta - \zeta/T) \text{ объёмная реакция}$$

$$W_1 = C \exp(\zeta_1 - \zeta_1/T) \text{ поверхностная реакция}$$

$\beta_0$  - кинетический коэффициент, пропорциональный второму числу Дамкелера. Каталитическая проволока была имитирована прямоугольной областью под боковым отверстием в полном конусе (Рис. 1.3с) или цилиндре (Рис. 1.4с). Химическая экзотермическая реакция продолжения цепей (без увеличения количества свободных валентностей, но с сохранением их числа) протекала на границах области, граничные условия на “проволоке” имели вид, аналогичный представленному в §5 Главы I:

$T_t = \alpha\delta\beta_1 W_1$  (тепловыделение;  $\beta_1$  характеризует удельное тепловыделение,  $\alpha = 1$  для однородной поверхности),  $n_t = \alpha\delta\beta_0 W_1$  (продолжение цепей на поверхности),  $C_t = 0.2C$  (адсорбция исходного реагента);  $\delta$  – масштабный коэффициент, который определял только продолжительность расчетов. На стенках реактора  $n = 0$  (гетерогенный обрыв цепей),  $u = 0$ ,  $v = 0$ ,  $\rho_x = 0$ ,  $C_x = 0$ ,  $T_t = T_0$ , где  $x$  - безразмерная координата (нижний индекс означает частную производную по времени  $t$  или абсциссе  $x$ ). Параметры принимали равными  $\zeta = 7.5$  (близкими к эффективной энергии активации реакции объемного разветвления),  $\zeta_1 = 1.5$  (энергия активации поверхностного процесса [15]),  $\beta_0 = 0.15$ ,  $\beta_1 = 0.22$ . Условие инициирования  $T = 10$  было принято на левой границе прямоугольного канала, в котором располагался полый конус или цилиндр.

Решение задачи осуществлялось методом конечно-элементного анализа с использованием программного пакета FlexPDE 6.08, 1996-2008, PDE Solutions Inc [16]. Результаты расчета показаны на Рис. 2с и Рис. 3с. Как видно из Рисунков, качественная модель позволяет описать основные особенности распространения фронта пламени в полном конусе и цилиндре с отверстием и витком проволоки Rh / Pd внутри, например, генерацию вихревого кольца в случае полого цилиндра.

Очевидно для описания режима возникновения горячего пламени, показанного на Рис. 1.5, требуется более подробный кинетический механизм горения метана, включающий описание голубого и жёлтого пламен.

Таким образом, можно сделать вывод, что модельный (горение метана) процесс распространения пламени в условном помещении, содержащем внутреннее пространство с двумя отверстиями и легковоспламеняющимся материалом внутри, демонстрирует большое разнообразие режимов горения в зависимости от геометрии этого сложного объема. Как понятно из сказанного выше, предварительный численный расчет ожидаемых схем распространения пламени не всегда может быть успешным. Таким образом,

реальный эксперимент в лабораторных условиях, предполагающий возможность масштабирования процесса, представляется наиболее информативным.

## **§2. Экспериментальное исследование взаимодействия химических процессов на проволоке Pt и реактивных потоков при проникновении пламени через препятствия в присутствии нанопорошка железа.**

В предыдущем параграфе показано, что модель процесса распространения пламени в условном помещении, содержащем внутреннее пространство с двумя отверстиями и каталитическим материалом, инициирующим пламя, обеспечивает широкий спектр режимов горения в зависимости от геометрии этого сложного объема, т.е. газодинамические факторы играют определяющую роль. Это означает, что численный расчет моделей распространения пламени *ab initio* может оказаться успешным с весьма низкой вероятностью. Таким образом, необходимо полагаться на результаты экспериментов, по крайней мере, в условиях лабораторной модельной установки, а затем интерпретировать полученные результаты с учетом возможности дальнейшего масштабирования. Проблемы взаимодействия пламени с каталитическими поверхностями, в которых газодинамические факторы играют очень важную роль, обсуждаются ниже.

В 1818 году сэр Хамфри Дэви обнаружил, что метан и кислород на горячей платиновой проволоке могут выделять значительное количество тепла в темновой реакции [17]. Интерес к процессу каталитического окисления и соответствующим реакционным системам растет из-за широкого потенциала применения этого процесса в технологии каталитического горения, в системах выработки электроэнергии [18-20], при снижении концентрации метана в помещениях и шахтах [21], при использовании каталитических нейтрализаторов в транспортных средствах, при снижении уровня выбросов вредных газов [22, 23]. Существует значительный интерес к каталитическому парциальному окислению, приводящему к получению промежуточных соединений, которые имеют большое значение для синтеза продуктов с высокой добавленной стоимостью.

Детальный механизм окисления метана на благородных металлах ещё не полностью установлен. Эксперименты по хемосорбции метана и обмену метан-дейтерий [24] показали, что хемосорбция метана на благородных металлах включает диссоциацию на адсорбированный метил или метилен. Было высказано предположение, что последующее взаимодействие метилового или метиленового радикалов с адсорбированным кислородом приводит либо к прямому окислению до диоксида углерода и воды, либо к образованию

хемосорбированного формальдегида [25]. До настоящего времени природа и степени окисления реакционной поверхности в значительной степени неопределенны и, вероятно, сильно различаются в каждом из исследований. На примере палладия окисление может происходить на металле Pd, на поверхности оксида палладия (II) или даже на поверхности, частично покрытой кислородом, при этом все три типа каталитических реакций могут протекать одновременно. Как известно из измерений рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (XPS) [26], чем меньше размер кристаллитов палладия, тем больше их склонность к существованию в оксидной форме. Существуют и другие неопределенности в отношении каталитического окисления метана, в частности роли носителя катализатора, влияния размера частиц, выбора соли благородного металла - прекурсора, используемого для приготовления катализатора и метода приготовления активного субстрата.

Следует отметить, что кинетика каталитического горения имеет отношение только к тем областям параметров, где внутренняя поверхностная реакция является управляющей стадией. Кроме того, реакция, так или иначе, достигнет точки, когда в результате полного расхода реагента будет выделяться большое количество тепловой энергии. Энергия может привести к значительному повышению температуры, поэтому стабильность катализатора при высоких рабочих температурах влияет на производительность каталитической системы [18]. Следует отметить, что благородные металлы образуют оксиды и другие химические соединения, которые в зависимости от реакционной способности соединения определяют как скорость, так и механизм каталитического процесса; это заметно усложняет поиск оптимальных условий катализа. Например, Pd легко превращается в PdO при температурах ниже 1100 °K, однако PtO<sub>2</sub> вряд ли может генерироваться ниже 825 °K, и это очень нестабильное соединение. Из-за большей стабильности PdO по сравнению с PtO<sub>2</sub>, в случае катализатора на основе Pd активной фазой является PdO, в то время как в случае катализатора на основе Pt активной фазой является металлическая платина. Активность PdO выше, чем у Pt, что приводит к более высоким конверсиям на PdO.

Температура реакции оказывает существенное влияние на уровень активности катализатора двумя способами. Во-первых, наблюдается очевидный сдвиг в энергии активации каталитического сжигания метана на Pd-катализаторе по мере повышения температуры. Сообщалось, что температура, при которой происходит этот переход, зависит от состава катализатора [27]. При этом крайне важно различать изменения в кажущейся энергии активации, происходящие в результате возникновения эффектов массопереноса и теплопередачи, в литературе имеется достаточно доказательств, указывающих на то, что действительно имеет место подлинный сдвиг энергии активации в реакции каталитического сжигания метана на Pd-катализаторе. Петров и др. [25] изучали

горение метана на катализаторах из благородных металлов в диапазоне температур 500-800 °К и наблюдали резкое изменение значений кажущейся энергии активации реакции.

Подводя итог, мы приходим к выводу, что появление и участие химически активной поверхности при горении газа (на примере горения  $H_2$  над поверхностью Pt) значительно усложняет понимание процесса из-за появления ряда новых управляющих параметров. К ним относится зависимость химической активности катализатора от его химического состава, температуры и условий массообмена.

Этот параграф посвящён исследованию поведения Pt в пламени окисления метана в условиях турбулентного течения. Согласно [28], поверхностные реакции на поверхности Pt в основном высокоактивированы ( $\geq 20$  ккал/моль). Следовательно, можно ожидать не только инертного поведения Pt-катализатора при сравнительно низких температурах, при которых катализатор не успевает нагреваться, но и подавления процесса из-за сложного механизма гетерогенного обрыва атомов и радикалов на поверхности Pt.

### Экспериментальная часть

Распространение пламени в стехиометрических смесях метана с кислородом, разбавленных  $CO_2$  или  $Kr$  изучали при начальных давлениях в диапазоне 100-200 Торр и 298 К (Рис. 2.1) в откачиваемом горизонтально расположенном цилиндрическом кварцевом реакторе длиной 70 см и диаметром 14 см. Реактор был закреплен в двух шлюзах из нержавеющей стали на торцах, снабженных входами для откачки газа, впуска газа и предохранительной дверцей, которая открывалась наружу, когда общее давление в реакторе превышало 1 атм. Пара электродов искрового зажигания была расположена рядом с левым торцом реактора [29, 30].

Были использованы четыре типа препятствий:

- 1) одиночное плоское препятствие с отверстием диаметром 25 мм, закрытое плоской железной сеткой (проволока  $d=0.1$  мм, размер ячейки  $0.15$  мм<sup>2</sup>);
  - 2) одиночное плоское препятствие с отверстием диаметром 25 мм, закрытое плоской железной сеткой (проволока  $d = 0.1$  мм, размер ячейки  $0.15$  мм<sup>2</sup>), к сетке был прикреплен виток проволоки Pt диаметром 0.3 мм.;
  - 3) одиночное плоское препятствие с отверстием диаметром 25 мм с препятствием а) (Рис. 2.2Ia);
  - 4) одно плоское препятствие с отверстием диаметром 25 мм с препятствием б) (Рис. 2.2Ib).
- Очевидно, что препятствия 3) и 4) являются более эффективными турбулизаторами, чем

препятствия 1) и 2), поскольку они содержат два последовательных препятствия, а не одно.

В экспериментах сначала устанавливались препятствия с пустыми отверстиями, т.е. пламя в первую очередь достигает пустого отверстия. Второе препятствие было расположено на расстоянии "прыжка пламени" [6] от первого.

Напомним, что воспламенение после препятствия с центральным отверстием происходит не в непосредственной близости от препятствия, первый очаг воспламенения наблюдается значительно дальше от поверхности препятствия. Чем меньше диаметр отверстия, тем дальше оказывается фронт пламени от препятствия (Рис. 2.1, это указано стрелками на рисунке). "Прыжок пламени" (под "прыжком пламени" мы подразумеваем расстояние появления пламени за препятствием) намного длиннее при наличии сетчатой сферы в качестве препятствия. Для определенности приведем пример из [5] (рис. 6.15). На рисунке показаны кадры высокоскоростной съемки распространения пламени метана через узкое отверстие ((а) кадр 20), через более широкое отверстие ((б) кадр 20) и через препятствие в виде сферы с плотной сеткой, вставленной в плоское препятствие ((б) кадр 19).

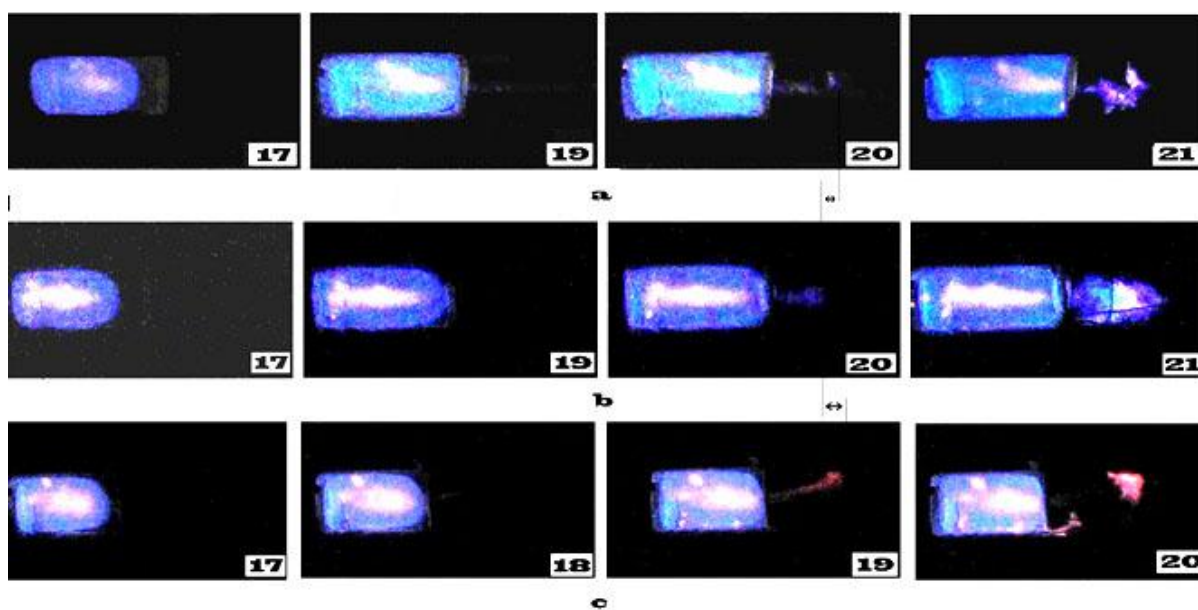


Рис. 2.1

а) высокоскоростная съемка распространения фронта пламени через круглое отверстие диаметром 2,5 см в плоском препятствии диаметром 14 см,

б) высокоскоростная съемка распространения FF через круглое отверстие диаметром 4 см в плоском препятствии диаметром 14 см,

с) высокоскоростная съемка распространения FF через сетчатую сферу диаметром 4 см (диаметр проволоки 0.1 мм, размер ячейки 0,1 мм<sup>2</sup>), вставленную в плоское препятствие

диаметром 14 см, 15.4 %  $\text{CH}_4$  + 30.8 %  $\text{O}_2$  + 46 %  $\text{CO}_2$  + 7.8 %  $\text{Kr}$  при начальном давлении 170 Торр. Цифра на рамке соответствует номеру рамки после инициирования. Стрелками указаны расстояния появления фронта пламени после препятствия.

В наших условиях это расстояние составляло 12 см. В ряде экспериментов плоское препятствие диаметром 14 см с единственным отверстием диаметром 25 мм было снабжено резервуаром, в который помещали нанопорошок железа (см. [16] Рис. 1, (14)). Наночастицы железа, которые выдувались из резервуара через отверстие потоком газа при распространении пламени слева направо, воспламенялись в пламени окисления метана. Таким образом, горящие наночастицы железа визуализировали поток газа во время горения. Горючую смесь (15.4%  $\text{CH}_4$  + 30.8%  $\text{O}_2$  + 46%  $\text{CO}_2$  + 7.8%  $\text{Kr}$ ) готовили перед экспериментом;  $\text{CO}_2$  добавляли для повышения качества съемки за счет уменьшения скорости фронта пламени;  $\text{Kr}$  добавляли для уменьшения порога разряда. Реактор заполняли смесью до необходимого давления. Затем осуществляли инициирование (энергия разряда составляла 1.5 Дж). Скоростную съемку динамики воспламенения и распространения FF проводили сбоку реактора [29-31] цветной высокоскоростной цифровой камерой Casio Exilim F1 Pro (частота кадров 600  $\text{c}^{-1}$ ). Одновременное обнаружение радикалов  $\text{CH}$  ( $\text{A}^1\Delta\text{-X}^2\Pi$ ) при 431 нм [10] осуществляли с использованием двух высокоскоростных кинокамер Casio Exilim F1 Pro, одна из которых была оснащена интерференционным фильтром 430 нм. Видеофайл сохраняли в памяти компьютера, затем выполняли его покадровую обработку. Использовали химически чистые реагенты.

Нанопорошки железа получали методом химической металлургии. Основными стадиями синтеза металлических нанопорошков в этом способе являются синтез гидроксидов металлов посредством щелочной обработки солей металлов, осаждение и сушка гидроксидов, их восстановление и пассивация [32]. Синтез гидроксида железа осуществляли гетерофазным взаимодействием твердой соли железа с растворами, содержащими гидроксильные группы, при подавлении растворения твердой соли реакцией  $\text{FeCl}_3$  и  $\text{NH}_4\text{OH}$ . После осаждения гидроксида железа его промывали в воронке Бюхнера до  $\text{pH}=7$  и сушили на воздухе до образования пыли. Реактор (описанный в [33]) с образцом порошка гидроксида железа толщиной 1 мм выдерживали в печи в течение 1 ч при  $400^\circ\text{C}$  в потоке водорода; затем его охлаждали до  $20^\circ\text{C}$  в потоке аргона. Для пассивации нанопорошка железа, которую проводили в том же реакторе, в поток аргона при  $20^\circ\text{C}$  добавляли 0.6%  $\text{O}_2$ .

## Результаты и обсуждение

Типичные последовательности кадров высокоскоростной съемки распространения фронта пламени через препятствие 1) и препятствие 2) показаны на Рис. 2.2 Па и Рис. 2.2 Пб соответственно. Как видно из Рис. 2.2 П, пламя горючей смеси проникает через препятствие без Pt проволоки в два раза быстрее, чем через препятствие, оснащенное Pt-проволокой. Это означает, что Pt в наших экспериментальных условиях оказывает заметное подавляющее влияние на распространение пламени даже в турбулентном потоке. Последовательности кадров скоростной съемки распространения пламени через сложные препятствия 3) и 4) (препятствия а) и б) на рис. 2.2 I) представлены на Рис. 2.3а и Рис.2.3б соответственно. Как видно, пламя быстрее проникает через сложное препятствие без Pt-проволоки, чем через препятствие, оснащенное Pt проволокой. Однако подавляющее влияние Pt в условиях повышенной турбулентности менее выражено по сравнению с Рис. 2.2.П.

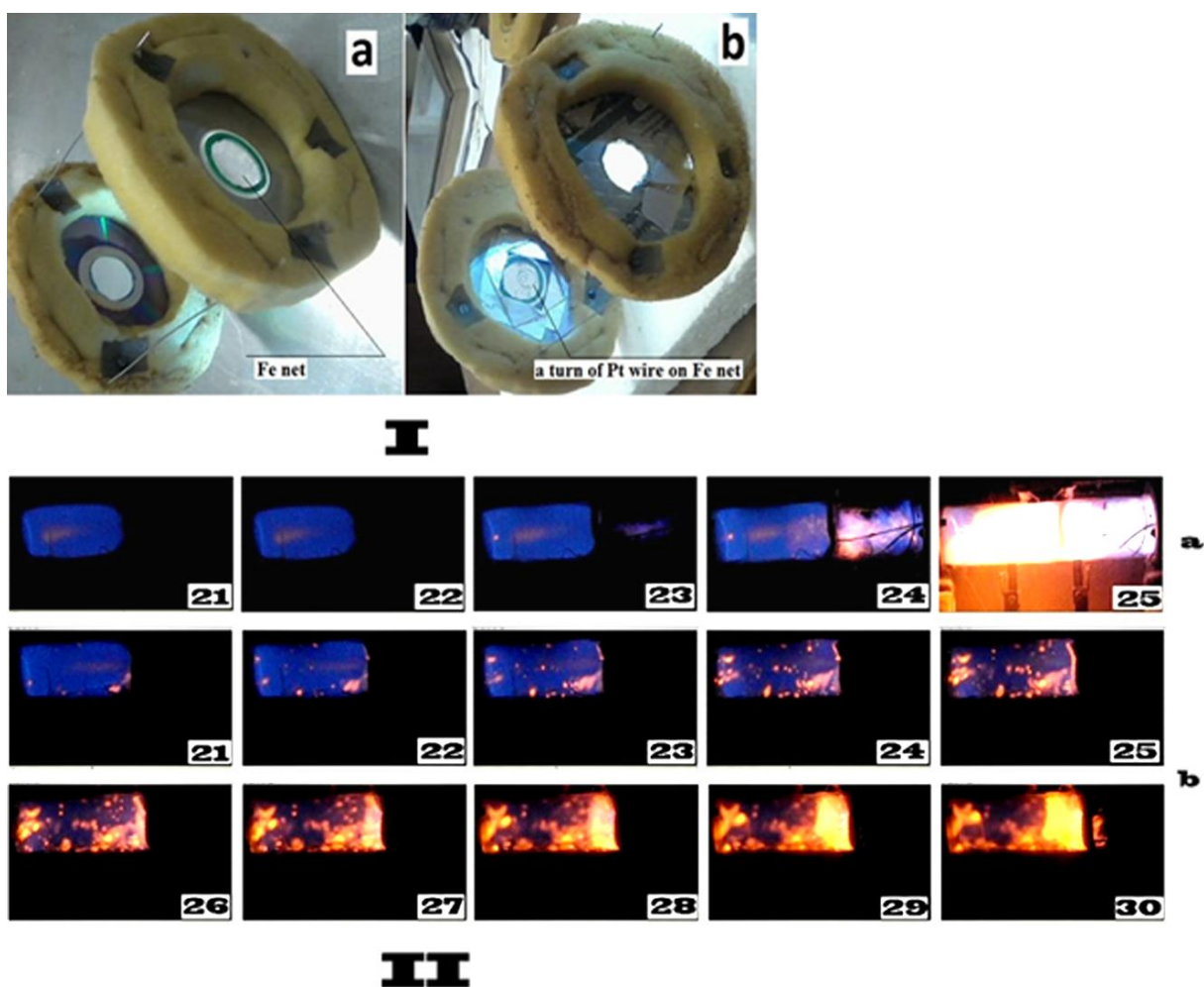


Рис. 2.2

I. Сложные препятствия. а) - плоское препятствие диаметром 14 см с одним отверстием диаметром 25 мм (внизу) и одним отверстием диаметром 25 мм (вверху), закрытым плоской железной сеткой (проволока  $d = 0.1$  мм, размер ячейки  $0.15 \text{ мм}^2$ ),

б) плоское препятствие 14 см в диаметре с одним отверстием диаметром 25 мм (вверху) и одним отверстием диаметром 25 мм (внизу), закрытым плоской железной сеткой (проволока  $d = 0.1$  мм, размер ячейки  $0.15 \text{ мм}^2$ ) с витком проволоки Pt диаметром 0.3 мм.

II. Высокоскоростная съемка распространения фронта пламени через

а) препятствие диаметром 14 см с единственным отверстием диаметром 25 мм, закрытым плоской железной сеткой (препятствие (1));

б) препятствие диаметром 14 см с единственным отверстием диаметром 25 мм, закрытым плоской железной сеткой с витком Pt проволоки диаметром 0.3 мм (препятствие (2)).

15.4%  $\text{CH}_4$  + 30.8%  $\text{O}_2$  + 46%  $\text{CO}_2$  + 7.8% Кг. 600 кадров/с. Начальное давление 170 Торр. Цифра на рамке соответствует номеру рамки после выгрузки. 15.4%  $\text{CH}_4$  + 30.8%  $\text{O}_2$  + 46%  $\text{CO}_2$  + 7.8% Кг. 600 кадров в секунду. Начальное давление 170 Торр. Цифра на кадре соответствует номеру кадра после инициирования.

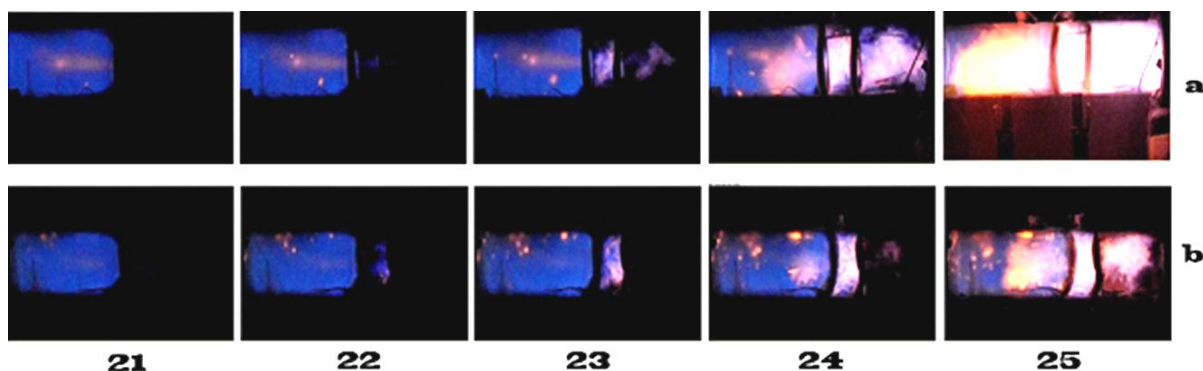


Рис. 2.3

Высокоскоростная съемка распространения FF через сложные препятствия, состоящие из а) плоское препятствие диаметром 14 см с единственным отверстием диаметром 25 мм и второе плоское препятствие с единственным отверстием диаметром 25 мм, закрытое плоской железной сеткой (препятствие (3));

б) плоское препятствие диаметром 14 см с единственным отверстием диаметром 25 мм и второе плоское препятствие с единственным отверстием диаметром 25 мм, закрытое плоской железной сеткой с витком проволоки диаметром 0.3 мм (препятствие (4)).

15.4%  $\text{CH}_4$  + 30.8%  $\text{O}_2$  + 46%  $\text{CO}_2$  + 7.8% Кг. 600 кадров/с. Начальное давление 170 Торр. Цифра на кадре соответствует номеру кадра после инициирования.

Чтобы оценить вклад химических факторов, одновременно регистрировали излучение радикалов  $\text{CN}$  ( $A^1\Delta-X^2\Pi$ ) при 431 нм и излучение во всем спектральном интервале в присутствии нанопорошка Fe. Последовательности кадров, полученных при проникновении пламени через сложное препятствие (3) в присутствии Pt-проволоки (I) и в отсутствие Pt-проволоки (II), показаны на рис. 2.4.

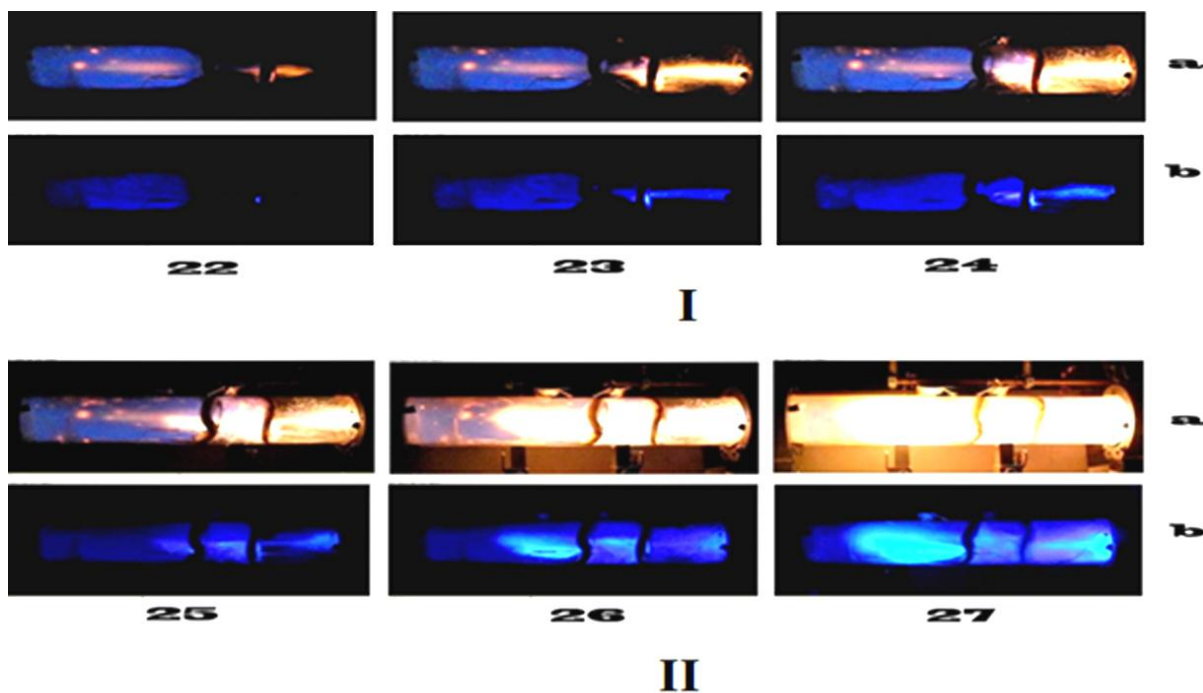


Рис. 2.4

Высокоскоростная съемка распространения пламени через сложные препятствия.

I – при наличии витка Pt проволоки, II - при отсутствии витка Pt-проволоки.

а) плоское препятствие диаметром 14 см с одним отверстием диаметром 25 мм и резервуаром с железным нанопорошком и второе плоское препятствие с одним отверстием диаметром 25 мм, закрытое плоской железной сеткой (препятствие (3));

б) перед камерой помещено такое же сложное препятствие, интерференционный фильтр 430 нм. 15.4%  $\text{CH}_4$  + 30.8%  $\text{O}_2$  + 46%  $\text{CO}_2$  + 7.8% Kr. 600 кадров/с. Начальное давление 170 Торр. Цифра на кадре соответствует номеру кадра после инициирования.

Как видно, нанопорошок Fe воспламеняется во фронте пламени, поэтому поток газа визуализируется только тогда, когда фронт пламени достигает препятствия; в то время как использование подсветки “лазерным ножом” позволяет обнаружить поток с самого начала процесса [31]. Видно также, что сетка на втором препятствии не препятствует потоку наночастиц железа. Мы обращаем внимание на тот факт, что интенсивность излучения радикалов  $\text{CN}$  после препятствия возрастает после того, как пламя достигает препятствия.

На Рис. 2.5 представлены последовательности кадров, записанных при проникновении пламени через сложное препятствие (4) в присутствии Pt-проволоки (I) и в отсутствие Pt-проволоки (II). Основное отличие процесса проникновения пламени, показанного на Рис. 2.5, от процесса, показанного на Рис. 2.4, заключается в том, что излучение радикалов СН практически прекращается (кадр 25); горючая смесь снова воспламеняется на торце реактора, как и в случае отсутствия наночастиц железа (Рис.2.2 б).

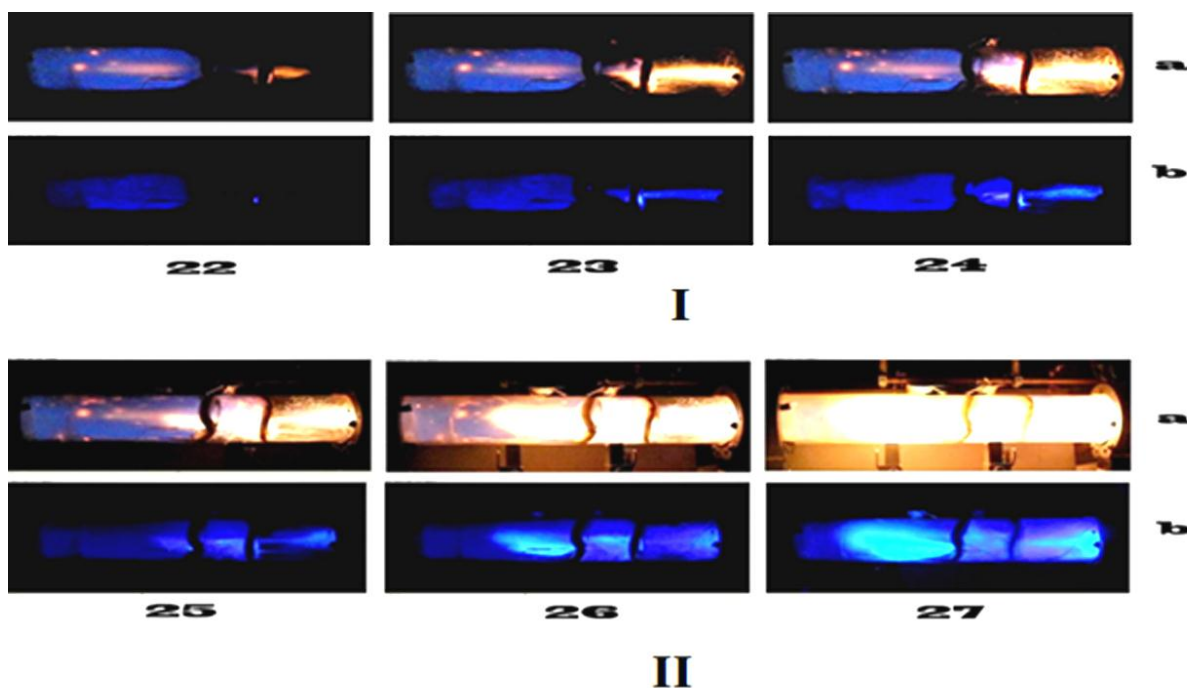


Рис. 2.5

Высокоскоростная съемка распространения FF через сложные препятствия.

I – при наличии проволоки Pt, II – при отсутствии проволоки Pt.

а) плоское препятствие диаметром 14 см с одним отверстием диаметром 25 мм и резервуаром с мелким порошком и второе плоское препятствие с одним отверстием диаметром 25 мм, закрытое плоской железной сеткой с витком проволоки диаметром 0,3 мм (препятствие 4);

б) перед камерой помещено такое же сложное препятствие, интерференционный фильтр 430 нм. 15.4% CH<sub>4</sub> + 30.8% O<sub>2</sub> + 46% CO<sub>2</sub> + 7.8% Kr. 600 кадров/с. Начальное давление 170 Торр. Цифра на кадре соответствует номеру кадра после разряда.

Это означает, что присутствие горящих наночастиц Fe не оказывает заметного влияния на процесс проникновения пламени через препятствие; однако проволока Pt на препятствии влияет на процесс как в присутствии, так и в отсутствие наночастиц. Как видно из Рис. 2.5b, Pt обеспечивает сильное снижение интенсивности излучения

радикалов СН, т.е. можно предположить высокую скорость обрыва цепей на поверхности Pt в соответствии с [34]. Кроме того, как было показано в [35], проволока Pt покрыта толстым поверхностным слоем оксида Pt, который проявляет несколько другие свойства, чем Pt. Пламя проникает через препятствие, содержащее Pt, по-видимому, если Pt достаточно нагрет (см. Рис. 2.2 Пб), хотя тепловой баланс на поверхности Pt в реагирующем турбулентном потоке довольно трудно рассчитать. Мы приближённо проиллюстрировали вклад химических факторов (обрыв цепей на поверхности препятствия) с помощью численного моделирования с использованием уравнений Навье–Стокса в сжимаемой реагирующей среде в приближении малого числа Маха [30, 36], которые описывают распространение пламени в двумерном канале. Уравнения показали качественное согласие с экспериментами [5-7, 30, 31]. Решение задачи было выполнено методом конечно-элементного анализа с помощью пакета (FlexPDE 6.08, 1996-2008 PDE Solutions Inc. [16]). Был использован простой цепной механизм [30] (см. также §5 **Приложения** к Главе I). Было принято условие инициирования  $T = 10$  на правой границе канала; в канале было сложное отверстие. Граничные условия (включая отверстие) были  $C_\xi = 0, u = 0, v = 0, \rho_\xi = 0, n_\xi = 0$  (Рис. 2.6а) или  $n = 0$  только на плоской поверхности сетки (Рис. 5b, второе препятствие справа), а также конвективный теплообмен  $T_t = T - T_0$ , где  $\xi$  - безразмерная координата. Результаты расчетов распространения пламени через отверстие показаны на Рис. 2.6. Как видно, результаты расчетов для  $n_\xi = 0$  (Рис. 2.6а) и  $n = 0$  (Рис.2.6 б) показывают, что процесс интенсивной гибели активного промежуточного продукта на поверхности сетки ( $n=0$ ) вызывает заметную задержку проникновения пламени через сетку по сравнению с Рис. 2.6а. Таким образом, несмотря на качественное рассмотрение, а также довольно условное моделирование сетки, нам удалось учесть воздействие активной поверхности на особенности проникновения пламени.

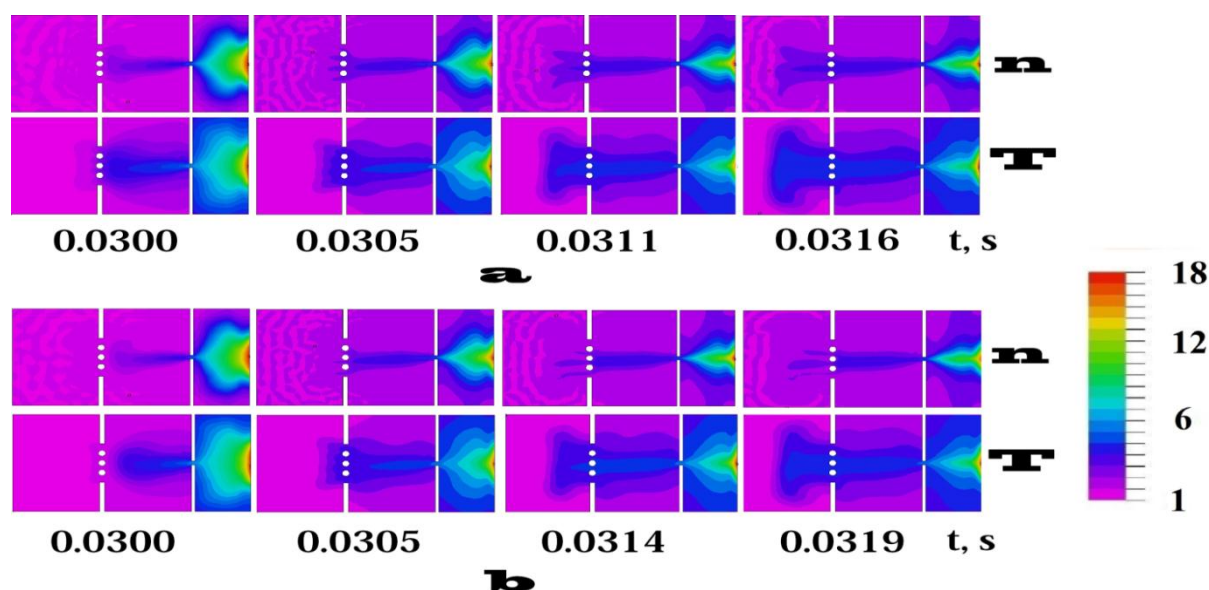


Рис. 2.6

Результаты расчета процесса распространения пламени через сложное препятствие

a - изменение безразмерной концентрации активного промежуточного вещества  $n$  и температуры  $T$  для распространения пламени через комплексное отверстие при  $n_{\xi} = 0$  на сетке (II тип граничных условий);

b - изменение безразмерной концентрации активного промежуточного вещества  $n$  и температуры  $T$  для распространения пламени через сложное отверстие при  $n = 0$  на сетке (тип I граничных условий);

Шкала безразмерной температуры представлена справа.

Таким образом, можно заключить, что при определенных условиях катализатор Pt может подавлять горение и тем самым проявлять противоположный эффект из-за высокой эффективности поверхности Pt, покрытой слоем оксида Pt, в реакции обрыва цепей. Это означает, что кинетические факторы могут быть определяющими даже в условиях высокой турбулентности.

### **§3. Каталитическая активность платины и палладия в газофазных реакциях окисления водорода и метана при низких давлениях**

В истории атомных электростанций крупнейшими зарегистрированными авариями были Three Mile Island (1979), Чернобыль (1986) и Фукусима (2011). Главная причина нештатных ситуаций заключалась в том, что происходило расплавление активной зоны в реакторе с кипящей водой (boiling water reactor BWR) [37, 38]. При повышенных температурах ( $>1200$  °C) материал оболочки реактора Zircaloy (сплав с  $> 97\%$  циркония) выделяет водород при окислении с водяным паром [39]. Большое количество  $H_2$  и пара, образующееся в системе BWR, создают высокое давление и температуру. Это может привести к выходу реактора из строя. Таким образом, удаление избыточного количества  $H_2$  необходимо, и проводятся обширные исследования для преодоления этой проблемы в атомной промышленности. Разработка и совершенствование пассивных каталитических рекомбинаторов водорода для удаления водорода помогло бы избежать таких катастроф в будущем [40].

Кроме того, создаются крупномасштабные установки на топливных элементах для выработки электроэнергии для стационарных, транспортных и портативных применений [41]. Часто топливным элементам требуется избыточное количество водорода для достижения стабильного напряжения. Удаление избытка водорода из потока выхлопных

газов требуется для безопасной эксплуатации [42]. Кроме того, центральное отопление жилых помещений может осуществляться котлами на водороде или природном газе (hydrogen or natural gas combustion boilers HCB или NGCB). Однако прямое сжигание водорода в NGCB приводит к выбросам  $\text{NO}_x$  из-за высоких рабочих температур. Котлы с каталитическим сжиганием водорода работают при относительно низких температурах и способны вырабатывать тепло без выбросов  $\text{CO}_2$  и  $\text{NO}_x$  [43]. Для реакции горения водорода катализаторы должны обладать такими свойствами, как способность накапливать кислород и термическая стабильность, а также должны быть способны обеспечивать окисление водорода без взрыва (что может быть достигнуто с использованием благородных металлов). Благородные металлы обладают высокой адсорбционной способностью  $\text{H}_2$  и  $\text{O}_2$  при низких температурах [44]. Более того, понимание поведения  $\text{H}_2$  и  $\text{O}_2$  на поверхности катализатора имеет решающее значение для того, чтобы установить механизмы важных коммерческих процессов, основанных на горении  $\text{H}_2$ .

Недостаток двигателей внутреннего сгорания, работающих на топливе, богатом метаном, заключается в том, что несгоревший метан попадает в выхлопное отверстие. Это явление отсутствует в каталитических камерах сгорания, используемых в газовых турбинах для сжигания топлива при более умеренных температурах, т.е. для снижения выбросов  $\text{NO}_x$ . Однако катализаторы на основе платины не очень эффективны в отношении метана и устраняют лишь небольшую долю метана, содержащегося в выхлопных газах, при нормальных условиях эксплуатации с низким содержанием топлива. Поскольку эти катализаторы окисления на основе Pt не очень эффективны, Pd-катализатор может обеспечить высокую конверсию метана [26]. Тем не менее, особенности каталитического действия благородных металлов до сих пор находятся в стадии обсуждения.

В [45] для каталитического воспламенения смесей  $2\text{H}_2 + \text{O}_2$  было обнаружено, что при давлениях до 180 Торр при  $288^\circ\text{C}$  над фольгой Pd каталитическая активность поверхности Pd выше, чем над фольгой Pt. Активность фольги Pd проявляется как в возникновении локальных очагов воспламенения на фольге, от которых распространяется волна горения, так и в темновой каталитической реакции окисления горючей смеси. В [46] экспериментальное значение эффективной энергии активации процесса воспламенения оценено как  $3.5 \pm 1$  ккал/моль, что свидетельствует о поверхностной природе этого процесса. В этой работе мы произвели оценку энергии активации темновой реакции. В [47] мы показали, что при определенных условиях Pt и Pd катализаторы могут подавлять развивающееся распространение пламени в разбавленной метано-кислородной смеси за

счет высокой эффективности поверхностей Pt и Pd в реакциях гибели активных центров процесса. Следовательно, даже в условиях высокой турбулентности кинетические факторы могут быть определяющими.

Данный параграф посвящён установлению особенностей распространения пламени окисления водорода и метана на Pt и палладию при низких давлениях (70÷200 Торр).

### Экспериментальная часть

Эксперименты проводили со стехиометрическими газовыми смесями  $2\text{H}_2 + \text{O}_2$ . Использовали кварцевый реактор диаметром 4 см и длиной 30 см, нагреваемый с помощью электропечи, температуру которого контролировали с помощью термопары. Реактор был снабжен съемным кварцевым окном на торце. В реактор помещали проволоки Pd или Pt диаметром 0.3 мм и длиной 150 мм (Рис. 3.1 а). Откачанный и нагретый реактор заполняли газовой смесью до необходимого давления. Перед каждым экспериментом реактор откачивали до  $10^{-2}$  Торр. Общее давление в реакторе контролировали с помощью вакуумметра с индикатором; его показания записывали цветной цифровой камерой Nikon J1.

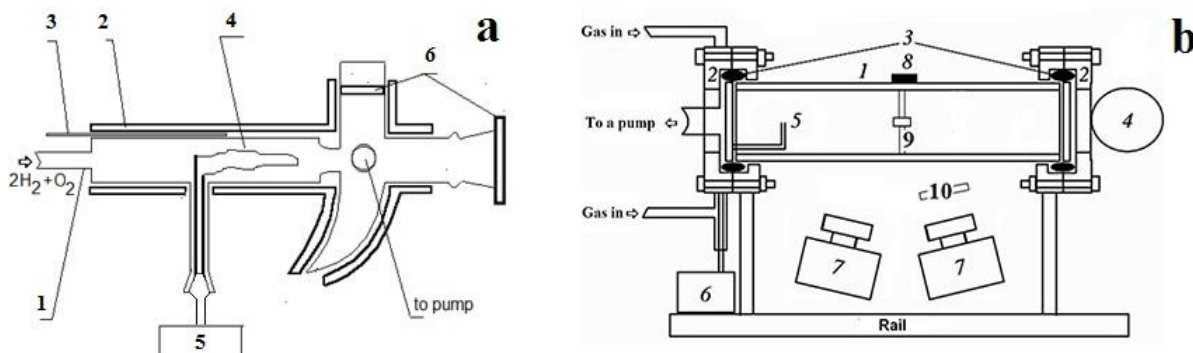


Рис. 3.1

- а) Экспериментальная установка для изучения темновой реакции в статических условиях. 1 - кварцевый реактор диаметром 4 см и длиной 30 см, нагреваемый в электропечи, 2 – нагреватель, 3 – термопара, 4 – проволока Pd, 5 – вакуумметр ВДГ-1, 6 – оптическое окно;
- б) экспериментальная установка для исследования инициированного горения, 1 – кварцевый цилиндрический реактор, 2 – шлюз из нержавеющей стали, 3 – силиконовая прокладка, 4 – затвор из нержавеющей стали, 5 – искровые электроды, 6 – источник питания, 7 – кинокамеры Casio Exilim F1 Pro, 8- чувствительный микрофон "Ritmix", 9 – Pt или Pd цилиндр длиной 4 см, вставленный в плоское препятствие 14 см в диаметре, 10 – интерференционный фильтр 430 нм.

Распространение пламени в стехиометрических смесях метана с кислородом, разбавленных  $\text{CO}_2$  и  $\text{Kr}$ , при начальных давлениях в диапазоне  $100 \div 200$  Торр и  $298 \text{ }^\circ\text{K}$  исследовали в откачиваемом горизонтально расположенном цилиндрическом кварцевом реакторе длиной 70 см и диаметром 14 см. Реактор был закреплен в двух шлюзах из нержавеющей стали, снабженных входными отверстиями для напуска газа и предохранительной дверцей, которая открывалась наружу, когда общее давление в реакторе превышало 1 атм. В качестве препятствия использовали цилиндр Pt/Pd, диаметром 2 см, изготовленный из фольги толщиной 0.3 мм и длиной 40 мм, вставленный в плоский диск диаметром 14 см (Рис.3.1b). Пара электродов искрового зажигания была расположена рядом с левым концом реактора [31]. Реактор заполняли газовой смесью до необходимого давления. Затем искрой инициировали горение (энергия разряда составляла 1.5 Дж). Скоростную съемку высокоскоростного видео динамики воспламенения и распространения фронта пламени выполняли сбоку реактора [31] цветными высокоскоростными цифровыми камерами (частота кадров  $600 \text{ c}^{-1}$ ). Одновременную регистрацию радикалов  $\text{CH}$  ( $\text{A}^1\Delta - \text{X}^2\Pi$ ) при 431 нм [31] осуществляли двумя высокоскоростными кинокамерами Casio Exilim F1 Pro, одна из которых была оснащена интерференционным фильтром 430 нм. Видеофайл сохраняли в памяти компьютера и выполняли его покадровую обработку. Использовали химические чистые реагенты. Горючую смесь (15.4%  $\text{CH}_4 + 30.8\% \text{ O}_2 + 46\% \text{ CO}_2 + 7.8\% \text{ Kr}$ ) готовили перед экспериментом;  $\text{CO}_2$  добавляли для повышения качества съемки за счет уменьшения скорости распространения пламени;  $\text{Kr}$  добавляли для уменьшения порога разряда. Использовались химически чистые газы, 99.99% Pt и 99.85% Pd.

Для оценки температурной зависимости темновой реакции (разветвленной цепной реакции окисления  $\text{H}_2$  ниже предела каталитического воспламенения) экспериментально определяли зависимости общего давления смеси  $2\text{H}_2 + \text{O}_2$  от времени в порядке, приведенном выше (Рис. 3.2 а).

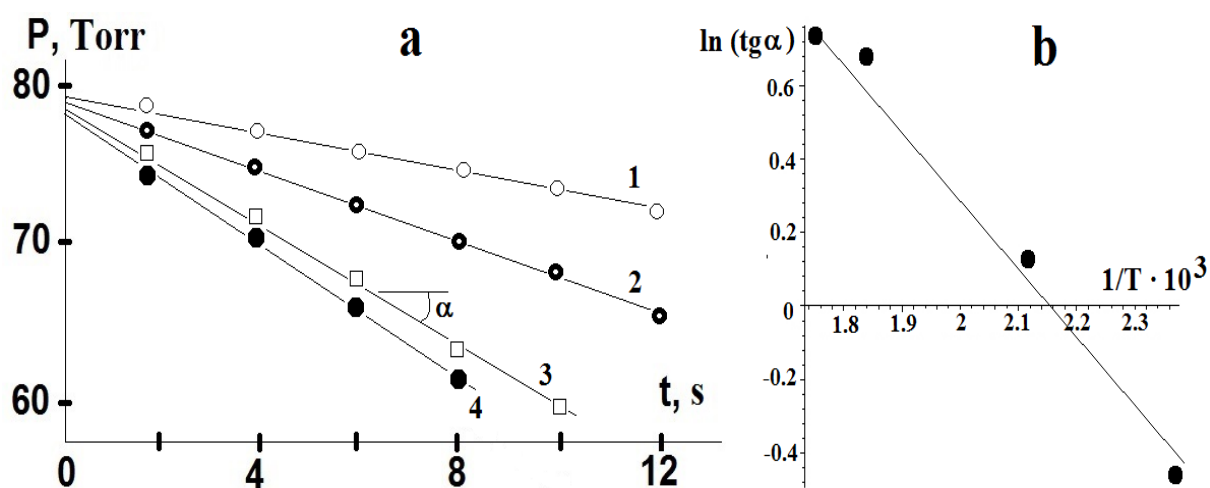


Рис. 3.2. а) Зависимости общего давления смеси  $2\text{H}_2 + \text{O}_2$  от времени в установке Рис.3.1 а), 1 – 150 °С, 2 – 200 °С, 3 – 270 °С, 4 – 300 °С; б) график Аррениуса зависимостей а).

Обратим внимание на то, что в этих условиях в присутствии Pt проволоки не наблюдалось темновой реакции. Как видно на Рис. 3.2 а, экспериментальные зависимости представляют собой практически прямые линии. Зависимость тангенса наклона от температуры в координатах Аррениуса представлена на Рис. 3.2 б. Как видно из рисунка, зависимость может быть аппроксимирована прямой линией (коэффициент корреляции равен 0.988). Данные обработаны с использованием программного пакета Statistica 9 (Statsoft).

Из Рис. 3.2б можно оценить величину эффективной энергии активации процесса  $E = 4.1 \pm 1$  ккал/моль, что характерно для поверхностных процессов [48]. Следует отметить, что значение энергии активации близко к значению, измеренному в [46] для зависимости доли  $\text{H}_2$  на пределе воспламенения над поверхностью Pd в смесях с  $\text{O}_2$  от температуры в координатах Аррениуса:  $3.5 \pm 1$  ккал/моль. Активированная ( $E = 16.7$  ккал/моль [10, 49]) стадия гомогенного разветвления  $\text{H} + \text{O}_2 \rightarrow \text{O} + \text{OH}$  является самой медленной элементарной реакцией цикла реакций разветвления (увеличение числа активных центров). Однако значение эффективной энергии активации в присутствии Pd заметно уменьшается, таким образом, цикл разветвления должен измениться [49], например, за счет дополнительной стадии разветвления. Этой стадией может быть  $\text{H} + \text{O}_2 \rightarrow \text{O} + \text{OH}$ , в которой относительно малоактивный радикал  $\text{HO}_2$  превращается в активный радикал  $\text{OH}$ , т.е. происходит дополнительный процесс разветвления (см. §3 главы II). Как показано в [49], после воспламенения наблюдается распространение пламени. Воспламенение после препятствия не происходит в непосредственной близости от препятствия, первый очаг воспламенения наблюдается на определенном расстоянии от поверхности препятствия (Рис. 3.3 I а, кадр 24, Рис. 3.3 I b-d, кадр 22), что хорошо согласуется с [31]. При этом можно наблюдать как проникновение пламени через препятствие в случае цилиндров Pt и Pd диаметром 25 мм, а также цилиндра Pt диаметром 20 мм, так и эффект тушения при меньшем диаметре (20 мм) цилиндра Pd, приводящий к исчезновению пламени за отверстием. Это означает, что критический диаметр цилиндра Pd существует и составляет от 20 до 25 мм.

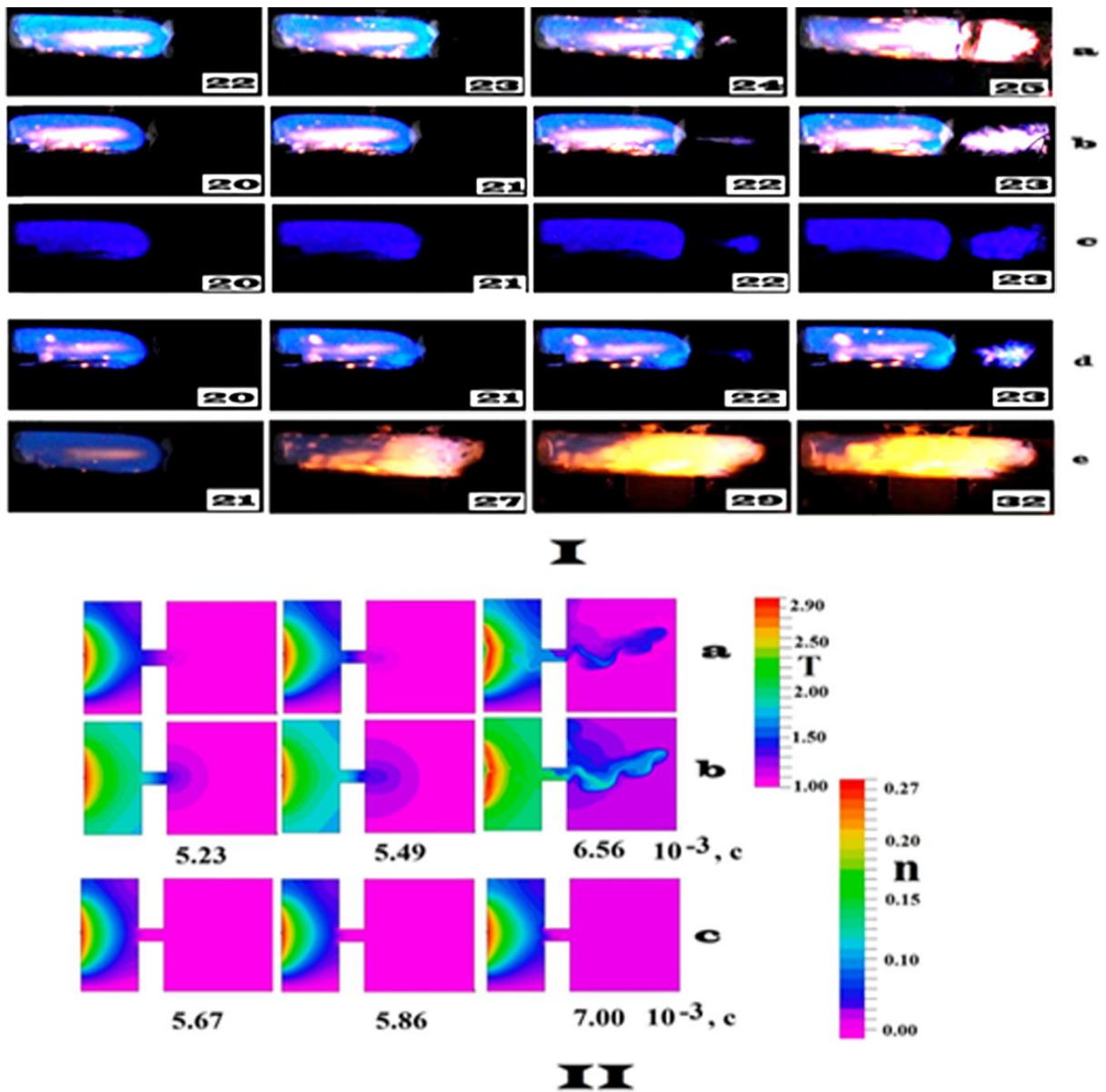


Рис. 3.3

I - Высокоскоростная съемка распространения пламени через (а) Pt-цилиндр диаметром 25 мм, (b) Pt-цилиндр диаметром 20 мм, (c) Pt-цилиндр диаметром 20 мм, съемка через интерференционный фильтр 430 нм, (d) Pd-цилиндр диаметром 25 мм и (e) Цилиндр Pd диаметром 20 мм. Начальное давление 170 Торр. Цифра на кадре соответствует номеру кадра после инициирования;

II - Результаты расчета распространения пламени через одиночное отверстие. Изменение а) безразмерной температуры, б) концентрации активного промежуточного продукта  $n$  при  $n_{\xi} = 0 = 0$  (граничные условия I рода) в отверстии и в концентрации активного промежуточного продукта  $n$  при  $n = 0$  (граничные условия II рода). Шкалы температуры  $T$  и концентрации активного промежуточного продукта  $n$  представлены справа.

Влияние препятствий может проявляться двояким образом. С одной стороны, взаимодействие пламени с препятствием может вызвать развитие неустойчивости пламени, способствуя его ускорению. С другой стороны, контакт пламени с поверхностью препятствия может привести к увеличению вклада гетерогенных реакций, в частности обрыва цепей [49], а также к увеличению тепловых потерь. В наших экспериментах препятствия различаются материалом. Скорость темновой реакции даже при быстром окислении  $H_2$  на поверхности Pd (см. Рис.3.2) слишком мала, чтобы обеспечить заметную степень превращения за интервал времени ( $1/600$  с, см. Рис.3.3 a-d) проникновения пламени через цилиндр. Это означает, что скорость обрыва цепей определяет величину критического диаметра. Таким образом, эффективность поверхности Pd в реакции обрыва цепей намного выше, чем у Pt в соответствии с [47].

Следует отметить, что в условиях встречных пламен (инициированное воспламенение осуществляется одновременно с обеих сторон препятствия, в нашем эксперименте на разном расстоянии от препятствия, Рис.3.4) критический диаметр становится заметно меньше: пламя проникает через цилиндр Pd диаметром 20 мм. Как видно на рисунке, границы встречных фронтов пламени взаимопроникают друг в друга. Это означает, что газодинамические факторы также важны, и их следует принимать во внимание.

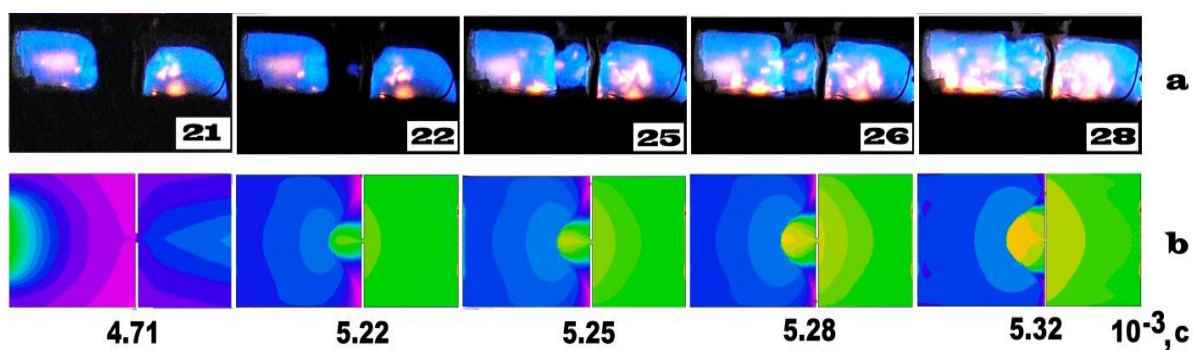


Рис. 3.4

(а) Высокоскоростная съемка распространения встречных пламен через цилиндр Pd диаметром 20 мм и (б) результаты численного моделирования изменения безразмерной температуры при  $n = 0$  (граничные условия II рода). Начальное давление, 180 Торр. Цифра на каждом кадре соответствует номеру кадра после инициирования.

Мы приближенно оценили вклад химических факторов (обрыв цепей на поверхности благородного металла) путем численного моделирования на основе уравнений Навье–Стокса для сжимаемой реагирующей в приближении малого числа

Маха [36], которое описывает распространение пламени в двумерном канале. Уравнения показали качественное согласие с экспериментами [31]. Задачу решали методом конечно-элементного анализа (пакет FlexPDE 6.08 [16]). Был использован простой цепной механизм [31]. Условие инициирования было принято за  $T = 10$  на правой границе канала; в канале было сложное отверстие. Граничными условиями (включая отверстие) были  $T = 10$  и  $C_\xi = 0$ ,  $u = 0$ ,  $v = 0$ ,  $\rho_\xi = 0$ ,  $n_\xi = 0$  и  $n = 0$  только на внутренней поверхности препятствия (это моделировало внутреннюю поверхность цилиндра из благородного металла), а также конвективный теплообмен  $T_t = T - T_0$ , где  $\xi$  - безразмерная координата. Результаты расчетов показали, что интенсивная гибель активного промежуточного продукта на внутренней поверхности препятствия ( $n = 0$ , Рис. 3.3 с) заметно влияет на проникновение пламени, а именно предотвращает проникновение пламени через отверстие по сравнению со случаем  $n_\xi = 0$  (рис. 3.3 а, б). Следовательно, на качественном уровне нам удалось проиллюстрировать эффективное воздействие активной поверхности на особенности проникновения пламени.

Таким образом, катализатор Pd может подавлять горение по сравнению с Pt при определенных условиях и, таким образом, проявляет эффект, противоположный каталитическому, из-за высокой эффективности поверхности Pd в реакции обрыва цепей. Следовательно, кинетические факторы могут быть определяющими даже в условиях турбулентности.

Кратко обобщим полученные результаты.

Измерена величина эффективной энергии активации темновой реакции над Pd  $E = 4.1 \pm 1$  ккал/моль, что характерно для поверхностных процессов. Значения, близкие к величине, определенной для зависимости доли  $H_2$  на пределе каталитического воспламенения над поверхностью Pd в смесях с  $O_2$  от температуры:  $3.5 \pm 1$  ккал/моль. В этих условиях никакой темновой реакции на проволоке Pt не наблюдалось.

Показано, что скорость обрыва цепей определяет величину критического диаметра при проникновении пламени через цилиндры Pt или Pd; эффективность поверхности Pd в реакции обрыва цепи намного выше, чем у Pt.

## **Выводы к Главе IV**

Установлены особенности распространения фронта пламени разбавленной смеси метан-кислород в объемах сложной геометрии в лабораторном масштабе установки. Было показано, что процесс распространения пламени в условном помещении, содержащем внутреннее пространство с двумя отверстиями и легковоспламеняющимся

материалом внутри, демонстрирует большое разнообразие режимов горения в зависимости от геометрии этого сложного объема, т.е. предварительный численный расчет ожидаемых режимов распространения пламени не всегда может быть успешным. Таким образом, реальный эксперимент в лабораторных условиях, предполагающий возможность масштабирования процесса, представляется наиболее информативным.

Проведено исследование поведения Pt в пламени горения метана в условиях турбулентных течений. Показано, что в определенных условиях Pt-катализатор может подавлять горение и тем самым проявлять противоположный эффект из-за высокой эффективности поверхности Pt, покрытой слоем оксида Pt, в реакции обрыва цепей. Следовательно, кинетические факторы могут быть определяющими даже в условиях турбулентности.

Установлены особенности окисления водорода и метана над платиной и палладием при низких давлениях ( $70 \div 200$  Торр). Значение эффективной энергии активации темновой реакции над Pd оценивается как  $E = 4.1 \pm 1$  ккал/моль, что характерно для поверхностного процесса. В наших условиях темновой реакции на проволоке Pt не наблюдали. Показано, что скорость обрыва цепей определяет величину критического диаметра для проникновения пламени через цилиндры Pt или Pd; эффективность поверхности Pd в реакции обрыва цепей намного выше, чем Pt.

#### **Литатура к Главе IV**

- [1] E. Richardson, T.Skinner, J.Blackwood, M.Hays, M.Bangham, A. Jackson, An experimental study of unconfined hydrogen–oxygen and hydrogen-air explosions, Joint Army-Navy-NASA-Air Force (JANNAF) Combustion Conference, 2015, Report Number M15-4263, [20150002596.pdf](#)
- [2] J.E. Shepherd, Detonation in gases. Proceedings of the Combustion Institute, 2009, V.32, P.83.
- [3] C. Vincent, F.Sabatini, L., F. Heymes, C. Longuet, et al.. Multi-scale Experiments of Household Materials Burning. Chemical Engineering Transactions, AIDIC, 2015, V.43, P.2419.
- [4] N.M. Rubtsov, M.I. Alymov, A.P. Kalinin, A.N. Vinogradov, A. I. Rodionov, K. Ya. Troshin, *Remote studies of combustion and explosion processes based on optoelectronic methods*, Melbourne: AUS PUBLISHERS, 2022.

- [5] N.M. Rubtsov, *The Modes of Gaseous Combustion*, 2016, Springer International Publishing, Switzerland.
- [6] N. M. Rubtsov, I. M. Naboko, B. S. Seplyarskii, V. I. Chernysh, G. I. Tsvetkov and K. Ya. Troshin, Interaction of the laminar flames of natural gas–oxygen mixtures with planar obstacles, diffusers and confusers, *Mendeleev Commun.*, 2016, V.26, P.61.
- [7] N.M. Rubtsov, *Key Factors of Combustion. From Kinetics to Gas Dynamics*, 2017, Springer International Publishing, Switzerland.
- [8] C. Clanet, G. Searby, On the “tulip flame” phenomenon, *Combustion and Flame*, 1996, V.105, P.225.
- [9] A. Mazas, D. Lacoste, T. Schuller. Experimental and numerical investigation on the laminar flame speed of CH<sub>4</sub>/O<sub>2</sub> mixtures diluted with CO<sub>2</sub> and H<sub>2</sub>O, *ASME Turbo Expo 2010*, Glasgow, United Kingdom. pp.GT2010-22512, hal-00497963.
- [10] Lewis B., Von Elbe G. *Combustion, Flames and Explosions of Gases*. New York, London. Acad. Press. 1987.
- [11] N. M. Rubtsov, G. I. Tsvetkov, V. I. Chernysh, K. Ya Troshin, Features of hydrogen and deuterium ignition over noble metals at low pressures, *Combustion and Flame*, 2020, V.218, P.179.
- [12] T.Alasard, Low Mach Number Limit of the Full Navier-Stokes Equations, *Archive for Rational Mechanics and Analysis*, 2006, V.180, P.1.
- [13] V.Akkerman, V.Bychkov, A.Petchenko and L.-E. Eriksson, Accelerating flames in cylindrical tubes with nonslip at the walls, *Combustion and Flame*, 2006, V.145, P.206.
- [14] T.L. Jackson, M.G. Macaroeg, M.Y. Hussaini, Role of Acoustics in Flame/Vortex Interactions, *NASA Contractor Report 191429 APR22*, ICASE Report No. 93-4, 1993.
- [15] D. Chalet, A. Mahe, J. Migaud and J.-F. Hetet, A frequency modelling of the pressure waves in the inlet manifold of internal combustion engine, *Applied Energy*, 2011, V.88, P.2988.
- [16] G. Backstrom, *Simple Fields of Physics by Finite Element Analysis*, GB Publishing, 2005.
- [17] Davy H. Some new experiments and observations on the combustion of gaseous mixtures with an account of a method of preserving a continuous light in mixtures of inflammable gases and air without flame. *Phil. Trans. R. Soc. London A.*, 1817, V. 107. P.77
- [18] Lee, J. H. and Trimm, D. L., Catalytic combustion of methane. *Fuel Processing Technology*, 1995. V. 42. P. 339

- [19] Deutschmann, O., Maier, L. I., Riedel, U., Stroemman, A. H., and Dibble, R. W., Hydrogen assisted catalytic combustion of methane on platinum. *Catalysis Today*. 2000. V. 59. P.141.
- [20] Lyubovsky, M., Karim, H., Menacherry, P., Boorse, S., LaPierre, R., Pfefferle, W. C., and Roychoudhury, S., Complete and partial catalytic oxidation of methane over substrates with enhanced transport properties. *Catalysis Today*. 2003. V. 83. P. 183.
- [21] Salomons, S., Hayes, R. E., Poirier, M., and Sapoundjiev, H., Flow reversal reactor for the catalytic combustion of lean methane mixtures. *Catalysis Today*. 2003. V. 83. P. 59.
- [22] Lampert J. K., Kazia M. S., and Farauto R. J. Palladium catalyst performance for methane emissions abatement from lean burn natural gas vehicles. *Applied catalysis B: Environmental*. 1997. V. 14. P. 211.
- [23] Gelin, P. and Primet, M., Complete oxidation of methane at low temperature over noble metal based catalysts: a review, *Applied Catalysis B: Environmental*, 2002, V.9, P.1.
- [24] Frennet A. Chemisorption and exchange with deuterium of methane on metals. *Catal. Rev.- Sci. Eng.* 1974. V. 10, P. 37.
- [25] A.Petrov, D.Ferri, F.Krumeich, O.Krocher et.al, Stable complete methane oxidation over palladium based zeolite catalysts, *Nature Communications* 2018, V.9, P.1.
- [26] Petrov, A. W., Ferri, D., Tarik, M., Kröcher, O. & van Bokhoven, J. A. Deactivation aspects of methane oxidation catalysts based on palladium and ZSM-5, *Top. Catal.* 2016, V. 60, P.123.
- [27] Yoshida, H., Nakajima, T., Yazawa, Y. and Hattori, T. Support effect on methane combustion over palladium catalysts. *Appl. Catal. B: Environ.*, 2007, V.71, P.70.
- [28] X. Zheng, J. Mantzaras and R. Bombach, Hetero-/homogeneous combustion of ethane/air mixtures over platinum at pressures up to 14 bar, *Proceedings of the Combustion Institute*, 2013, V.34, P.2279.
- [29] Nikolai M. Rubtsov, Ideya M. Naboko, Boris S. Seplyarskii, Victor I. Chernysh, Georgii I. Tsvetkov, Non-steady Propagation of single and Counter Hydrogen and Methane Flames in Initially Motionless Gas, *Mendeleev Commun.*, 2014, V.24, P. 308.
- [30] Ideya M. Naboko, Nikolai M. Rubtsov, Boris S. Seplyarskii, Kirill Ya. Troshin, Victor I. Chernysh and Georgii I. Tsvetkov, Cellular combustion at the transition of a spherical flame front to a flat front at the initiated ignition of methane–air, methane–oxygen and n-pentane–air mixtures. *Mendeleev Commun.* 2013. V. 23, P. 358.
- [31] N.M.Rubtsov, V.I.Chernysh, G.I.Tsvetkov and K.Ya.Troshin, Relative contribution of gas dynamic and chemical factors to flame penetration through small openings in a closed cylindrical reactor, *Mendeleev Commun.*, 2017, V.27, P.101.

- [32] N.M.Rubtsov, B.S.Seplyarskii, M.I.Alymov, *Ignition and Wave Processes in Combustion of Solids*, Springer International Publishing AG 2017 .
- [33] M.I.Alymov, N.M.Rubtsov, B.S.Seplyarski, A.B.Ankudinov, V.A.Zelensky, Temporal characteristics of ignition and combustion of iron nanopowders in the air, *Mendeleev Commun.*, 2016, V. 26, P.452.
- [34] G. I. Golodets, V. M. Vorotyntsev, Temperature hysteresis in oxidation reactions on platinum, *Reaction Kinetics and Catalysis Letters*, 1984, **25**, 75.
- [35] Nikolai M. Rubtsov, Alexey N. Vinogradov, Alexander P. Kalinin, Alexey I. Rodionov, Kirill Ya. Troshin, Georgii I. Tsvetkov, Victor I. Chernysh, Cellular combustion and delay periods of ignition of a nearly stoichiometric H<sub>2</sub>–air mixture over a platinum surface, *Mendeleev Comm.*, 2016, V.26, P.160.
- [36] A. Majda, *Equations for Low Mach Number Combustion*, Center of Pure and Applied Mathematics, University of California, Berkeley, 1982, PAM-112.
- [37] P. C. Burns, R. C. Ewing, A. Navrotsky, Nuclear Fuel in a Reactor Accident. *Science* 2012, V.335, P.1184.
- [38] J. E. Ten Hoeve, M. Z. Jacobson, Worldwide Health Effects of the Fukushima Daiichi Nuclear Accident. *Energy Environ. Sci.*, 2012, V.5, P.8743.
- [39] T. K. Sawarn, S. Banerjee, S. Kumar, Study of the Response of Zircaloy- 4 Cladding to Thermal Shock During Water Quenching after Double Sided Steam Oxidation at Elevated Temperatures. *J. Nucl. Mater.* 2016, V.473, P.237.
- [40] S. Kelm, L. Schoppe, J. Dornseiffer, D. Hofmann, E.-A. Reinecke, F. Leistner, S. Jühe, Ensuring the Long-Term Functionality of Passive Auto-Catalytic Recombiners under Operational Containment Atmosphere Conditions, an Interdisciplinary Investigation. *Nucl. Eng. Des.* 2009, V.239, P.274.
- [41] T. Wilberforce, A. Alaswad, A. Palumbo, M. Dassisti, A. G. Olabi, Advances in Stationary and Portable Fuel Cell Applications. *Int. J. Hydrogen Energy* 2016, 41, 16509; *Int. J. Hydrogen Energy* 2016, V.41, P.16509.
- [42] C. H. Woo, J. B. Benziger, PEM Fuel Cell Current Regulation by Fuel Feed Control. *Chem. Eng. Sci.* 2007, V.62, P.957.
- [43] P. E. Dodds, I. Staffell, A. D. Hawkes, F. Li, P. Grünewald, W. McDowall, P. Ekins, Hydrogen and Fuel Cell Technologies for Heating: A Review. *Int. J. Hydrogen Energy* 2015, V.40, P.2065.
- [44] A. Fernández, G.M. Arzac, U.F. Vogt, F. Hosoglu, A. Borgschulte, M.C.J Jiménez de Haro, O. Montes, A. Züttel, Investigation of a Pt containing washcoat on SiC foam for hydrogen combustion applications, *Appl. Catal. B*, 2016, V.180, P. 336.

- [45] N. M. Rubtsov, V.I. Chernysh, G.I. Tsvetkov, K.Ya. Troshin, I.O. Shamshin and A.P. Kalinin, The features of hydrogen ignition over Pt and Pd foils at low pressures, 2018, Mendeleev Commun., **28**, 216–218.
- [46] N. M. Rubtsov, V.I. Chernysh, G.I. Tsvetkov, K.Ya. Troshin and I.O. Shamshin, Ignition of hydrogen-methane-air mixtures over Pd foil at atmospheric pressure, 2019, Mendeleev Commun., 29 (in press).
- [47] N.M. Rubtsov, A.P.Kalinin, G.I. Tsvetkov K .Ya. Troshin and I.D. Rodionov, Experimental study of interaction of a flame of methane oxidation and chemical processes on palladium metal at penetration of a flame through obstacles, Russ.J.of Physical Chemistry B, 2018, V.12, P.1017.
- [48] С. М. Репинский, *Введение в химическую физику поверхности твёрдых тел*, Новосибирск, Наука, Сибирская издательская компания, 1993.

## **Выводы**

Обнаружен режим ячеистого горения смеси 40 % H<sub>2</sub>-воздух в присутствии Pt-проволоки в интервале 270-350 °С. Показано, что этот режим обусловлен каталитическим действием Pt-содержащих частиц, образующихся при разложении летучего оксида платины в газовой фазе.

Показано, что температура инициированного воспламенения при 40 Торр над нагретой фольгой Pd на ~100 °С ниже, чем над фольгой Pt. Даже минимального значения температуры фольги (623 °С) достаточно для воспламенения смеси 2 H<sub>2</sub> + O<sub>2</sub>; т.е. влияние каталитической реакции H<sub>2</sub> + O<sub>2</sub> с десорбцией активных промежуточных продуктов с поверхности благородных металлов незначительно в случае инициированного воспламенения. Для термического воспламенения при 180 Торр и 288 °С над Pd фольгой каталитическая активность поверхности выше, чем у Pt-фольги. Активность фольги Pd проявляется как в возникновении локальных очагов воспламенения на фольге, от которых распространяется волна горения, так и в темновой каталитической реакции расходования горючей смеси.

Было показано, что в реакции горения водорода металлическая Pt действует как источник тепла, подобный, например, вольфрамовой проволоке, нагреваемой внешним источником. Однако в рассматриваемом случае Pt нагревается с помощью внутреннего источника, а именно поверхностной каталитической реакции. Необходимо также учитывать, что состав поверхностного слоя изменяется во время воспламенения от оксида Pt (PtO<sub>2</sub>) к другому составу, проявляющему свойства, отличные от PtO<sub>2</sub>.

Было исследовано горение водорода и дейтерия над проволоками Rh, Ru, Pd и Pt при общем давлении до 200 Торр и начальных температурах до 500 °С как для установления зависимости пределов каталитического воспламенения над поверхностями благородных металлов от температуры, так и для выявления определяющих факторов задачи воспламенения газа на каталитической поверхности. Показано, что поверхности Rh, Ru и Pd, обработанные воспламенениями  $2\text{H}_2 + \text{O}_2$ , имеют дефекты в виде отверстий, которые расположены на фигурах травления; травящие вещества являются активными промежуточными продуктами окисления  $\text{H}_2$ . Обнаружено, что перед воспламенением каталитическая проволока нагревается неоднородно; возникают начальные очаги воспламенения.

*Было обнаружено, что перед воспламенением каталитическая проволока нагревается неравномерно; возникают первичные локальные очаги воспламенения; такие очаги позволяет получить анализ распределённой задачи с использованием уравнений Навье-Стокса для сжимаемой реагирующей среды в акустическом приближении, т.е. с учётом газодинамических факторов. Сказанное относится также к анализу действия химически активной стенки реактора.*

Было показано, что Rh является наиболее эффективным катализатором воспламенения  $2\text{H}_2 + \text{O}_2$ , самая низкая температура воспламенения для Pd-проволоки с Rh покрытием (Rh/Pd) составила 210 °С, для Ru/Pd и Pd – 300 °С, для Pt-проволоки – 410 °С при общем давлении менее 200 Торр. Явление гистерезиса наблюдается на проволоках Ru/Pd, Pt и Pd; а именно, предельное значение воспламенения ВПКВ, измеренное на проволоке, которую не обрабатывали воспламенениями (процедура повышения температуры из состояния отсутствия воспламенения), выше, чем значение НПКВ, измеренное с помощью процедуры снижения температуры из состояния каталитического воспламенения. Было показано, что Rh является наиболее эффективным катализатором воспламенения  $2\text{D}_2 + \text{O}_2$ , в этом случае самая низкая температура воспламенения над проволокой Pd с Rh покрытием (Rh/Pd) составляет 100 °С. При анализе предельных явлений корректнее говорить о воспламенении над гидридами/дейтеридами благородных металлов; таким образом, самый низкий предел каталитического воспламенения  $2\text{D}_2 + \text{O}_2$  над дейтеридом родия составляет 100 °С; таким образом, воспламеняемость  $\text{D}_2$  выше над Rh и Pd чем воспламеняемость водорода. Полученные результаты указывают на существование “кинетического обратного изотопного эффекта”, который определяет реакционную способность MeH и MeD, где Me =Rh, Pd.

Показано, что инициирование процесса термического воспламенения всегда определяется наличием реакционноспособных центров на поверхности, свойства которых

определяются как поверхностными дефектами, имеющими избыток свободной энергии, так и их каталитическими свойствами; процесс воспламенения включает стадии разогрева, локального воспламенения и распространения пламени. Химическая активность различных участков поверхности изменяется от одного воспламенения к другому. Основная особенность процесса воспламенения заключается в том, что воспламенение происходит на отдельных участках поверхности при одинаковой температуре поверхности реактора. Следовательно, горение возникает на поверхности реактора даже в условиях почти однородного прогрева горючей газовой смеси. Установлено, что качественная модель, основанная на уравнениях Навье-Стокса для сжимаемой реагирующей среды, позволяет получить как режим возникновения первичных очагов воспламенения на проволоке с последующим локальным воспламенением, так и режим темновой каталитической реакции расходования исходного реагента.

Экспериментально показано, что температура воспламенения смеси 40%  $\text{H}_2$  + воздух над металлическим Pd (70 °С, 1 атм) на ~200°С ниже, чем над поверхностью Pt (260 °С, 1 атм). Кроме того, проволока Pd инициирует воспламенение смесей (30-60%  $\text{H}_2$  + 70-40%  $\text{CH}_4$ )<sub>стехиом</sub> + воздух; проволока Pt того же размера не может воспламенить эти смеси при температурах реактора ниже 450 °С. Это означает, что проволока Pd более эффективна при инициировании воспламенения, чем проволока Pt. Ячеистая структура фронта пламени при воспламенении в присутствии проволоки Pd не наблюдалась в отличие от результатов, полученных на поверхности Pt. Следовательно, Pd более применима для рекомбинаторов водорода на атомных электростанциях, поскольку каталитические частицы не появляются в газовой фазе. Экспериментальное значение эффективной энергии активации процесса оценено в  $(3.5 \pm 1)$  ккал/моль, что характерно для поверхностных процессов. Это указывает на значительную роль темновой реакции  $\text{H}_2$  и  $\text{O}_2$  на поверхности Pd, наблюдаемой непосредственно при низких давлениях. Наличие этой реакции снижает вероятность случайного взрыва по сравнению с поверхностью Pt. Было обнаружено, что в присутствии лейкосапфира в диапазоне 570-650 нм отсутствует система полос излучения  $\text{H}_2\text{O}^*$ , и было дано возможное объяснение этого эффекта. Было объяснено появление дополнительного источника возбужденных молекул воды, излучающих в диапазоне 900-970 нм.

Экспериментально показано, что температура верхнего предела каталитического воспламенения ВПКВ над Pd при  $P = 1.75$  атм, измеренная методом повышения температуры для смесей 30% метан + 70% водород + воздух ( $\theta = 0.9$ ,  $T = 317^\circ\text{C}$ ) и 30% пропан + 70%  $\text{H}_2$  + воздух ( $\theta = 1$ ,  $T = 106^\circ\text{C}$ ) заметно снижается в ходе последующих воспламенений до  $T = 270^\circ\text{C}$  для смеси  $\text{H}_2 - \text{CH}_4$  и до  $T = 32^\circ\text{C}$  для смеси  $\text{H}_2 - \text{C}_3\text{H}_8$ .

Предел воспламенения возвращается к исходному значению после обработки реактора  $O_2$  или воздухом; т.е. возникает явление гистерезиса. Нижний предел каталитического воспламенения НПКВ смесей 30% ( $C_2$ ,  $C_4$ ,  $C_5$ ,  $C_6$ ) + 70%  $H_2$  + воздух ( $\theta = 0.6, 1.1, 1.2, 1.2$  соответственно) над Pd составляет 25-35°C при  $P = 1.75$  атм; эффект гистерезиса отсутствует. Было обнаружено, что бедная смесь 30%  $C_2H_6$  + 70%  $H_2$  + воздух ( $\theta = 0.6$ ) имеет самую низкую температуру предела воспламенения: 24°C при 1 атм. Оценка эффективной энергии активации воспламенения смесей над Pd составляет  $\sim 2,4 \pm 1$  ккал/моль, что характерно для поверхностного процесса. Таким образом, использование Pd-катализатора позволяет воспламенять смеси  $H_2$ -углеводородов при 1-2 атм при начальной комнатной температуре без внешних источников энергии.

Установлено, что температуры воспламенения смесей водород-кислород и смесей водород-метан-кислород при низком давлении над нагретыми проволоками из Pd, Pt, никрома и кантала при 40 Торр увеличиваются с уменьшением концентрации  $H_2$ ; только нагретая проволока из Pd проявляет выраженное каталитическое действие. Численные расчеты позволили выявить возможную роль дополнительной реакции разветвления  $H + HO_2 \rightarrow 2OH$ , в которой малоактивный радикал  $HO_2$  заменяется более активным радикалом  $OH$ .

Исследованы особенности воспламенения предварительно приготовленных стехиометрических смесей н-пентан-воздух в статическом реакторе с быстрым напуском смеси в присутствии металлических Pt и Pd в области отрицательного температурного коэффициента (ОТК). Показано, что в отсутствие благородных металлов в области ОТК возникают термоакустические колебания. Однако в присутствии катализатора Pt, который реагирует с кислородом при температуре пламени и генерирует каталитические центры, распространяющиеся в объем, термоакустические режимы термического воспламенения исчезают. Другими словами, каталитическая поверхность Pt устраняет определенную стадию ингибирования в кинетическом механизме после возникновения холодного пламени и исчезновения явления ОТК; этой стадией может быть, например, разложение некоторого промежуточного медленно реагирующего пероксида на поверхности Pt с образованием более реакционноспособного радикала. В присутствии каталитической поверхности (Pd), которая не реагирует при температуре пламени и не генерирует каталитические центры, распространяющиеся в объем, возникает явление ОТК.

Обнаруженные закономерности должны быть приняты во внимание при численном моделировании явления ОТК. Другими словами, термоакустические колебания и явление ОТК должны исчезнуть в расчетах после исключения определенной реакции

или набора реакций из механизма. Стадия должна включать поверхностную реакцию активного промежуточного продукта горения на поверхности Pt, при которой из малоактивного интермедиата образуются более активные промежуточные продукты.

Было обнаружено, что период задержки воспламенения при горении смесей (70-40% водород + 30-60% пропан) + воздух над палладием при общем давлении 1-2 атм сначала уменьшается с понижением температуры, а затем увеличивается до достижения предела воспламенения, т.е. возникает явление ОТК. Эффективная энергия активации составляет  $2.2 \pm 1$  ккал моль<sup>-1</sup>, что характерно для поверхностного процесса. Следовательно, обнаруженное явление ОТК тесно связано с состоянием поверхности Pd. В образце, обработанном воспламенениями, были обнаружены дефекты в виде отверстий, которые ориентированы по фигурам травления. В этом процессе частицы PdO образуются при окислении поверхности Pd и разлагаются до Pd и O<sub>2</sub> при температуре продуктов горения. Таким образом, Pd расходуется в реакции химического травления с активными промежуточными продуктами горения. Это исключает применение палладия в устройствах зажигания.

Было показано, что при суммарных давлениях до 200 Торр области каталитического воспламенения на поверхностях Rh и Pd шире для смесей 2H<sub>2</sub> + O<sub>2</sub>, чем для смесей (H<sub>2</sub> + CH<sub>4</sub>)<sub>стехиом</sub> + O<sub>2</sub> и (H<sub>2</sub> + C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>)<sub>стехиом</sub> + O<sub>2</sub>; смеси, содержащие более 50% углеводородов, не воспламеняются. Такое поведение прямо связано с образованием углеродсодержащей пленки на поверхности благородного металла. Топливо в смесях расходуется в результате темновой реакции. При получении углеродных нанотрубок таким методом благородный металл играет одновременно роль катализатора роста наноструктур и нагревательного элемента; для последнего необходимо наличие в газовой смеси водорода. Показано, что темновая реакция в смеси (80% H<sub>2</sub> + 20% C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>)<sub>стехиом</sub> + O<sub>2</sub> приводит к образованию углеродных нанотрубок с диаметром в диапазоне 10-100 нм.

Показано, что в реакторе, обработанном воспламенениями, температура воспламенения смеси 70% H<sub>2</sub> + 30% метан + воздух над поверхностью родия составляет 62 °C. Этот результат указывает на перспективу использования родиевого катализатора для снижения температуры каталитического воспламенения топлив на основе смесей водорода и метана. Выявлено критическое условие для объемного воспламенения в этих смесях: воспламенение в объеме происходит при 45% H<sub>2</sub>, но оно отсутствует при ≤ 40% H<sub>2</sub>. Если H<sub>2</sub> ≤ 40%, происходит только медленная поверхностная реакция; это явление качественно описывается нашими расчетами. Выявлено, что эффективные энергии активации как “верхнего”, так и “нижнего” каталитических

пределов воспламенения смеси  $H_2$ + метан в диапазоне линейности примерно равны ( $2.5 \pm 0.6$ ) ккал/моль; это означает, что ключевые реакции, ответственные за возникновение “верхнего” и “нижнего” пределов воспламенения почти наверное, одни и те же. Показано, что для катализатора Rh/Pd процесс развития цепи, скорее всего, имеет гетерогенный характер, поскольку эффективная энергия активации составляет  $< 3$  ккал/моль. Экспериментальное определение температур воспламенения и эффективных энергий активации смесей  $5 \div 40\% H_2$ - воздух над Rh и смесей ( $30 \div 70\% H_2 + 70 \div 30\% C_2H_6$  (или  $C_2H_4$ )) стехиом + воздух над Rh и Pd при 1 атм проводили в диапазоне температур 20-300 °С в статических условиях с целью сравнения каталитической эффективности Rh и Pd и установления факторов, определяющих значения эффективных энергий активации. Показано, что полученные значения эффективных энергии активации находятся во взаимном согласии и характерны для поверхностного характера действия Rh; Rh более каталитически активен, чем Pd. Установлено, что при 1 атм НПКВ смеси  $2D_2 + O_2$  над дейтеридом родия заметно ниже, чем у  $2H_2 + O_2$  над гидридом Rh; таким образом, воспламеняемость  $D_2$  над Rh выше, чем  $H_2$  как и при давлениях до 200 Торр. Были определены ключевые особенности каталитического воспламенения на металлических родии и палладии в ряду смешанных горючих: а именно водород + синтез-газ и водород + углеводород (этан, этилен, пропан, пентан) + воздух, чтобы установить границы областей каталитического воспламенения, зависимости эффективных энергий активации воспламенения от природы углеводорода и роль процессов темнового окисления. Было показано, что в условиях наших экспериментов определяющим фактором каталитического воспламенения является не химическая природа катализатора, а содержание углеводорода  $C_2$  в смеси с  $H_2$ . Пределы каталитического воспламенения синтез-газа над Rh/Pd качественно отличаются от зависимостей для горючих водород-углеводород: зависимость “нижнего” каталитического предела НПКВ имеет отчетливый максимум, что указывает на сложный механизм каталитического процесса; зависимость Аррениуса  $\ln[H_2]_{lim} \text{ от } 1/T$  не выполняется. Следовательно, следует уточнить интерпретацию “верхнего” и “нижнего” пределов каталитического воспламенения, приведенную в литературе. Для реакции каталитического окисления синтез-газа и углеводородов с длинными цепями следует учитывать изменение природы поверхности за счёт различной сорбционной способности свежего и обработанного воспламенениями гидрида родия в отношении молекул CO, исходных углеводородов и продуктов горения.

Большие периоды задержки каталитического воспламенения смесей водород– н-пентан (десятки секунд) и отсутствие зависимости этих периодов от начальной температуры позволяют сделать вывод, что каталитическое воспламенение смесей водород– н-пентан определяется переносом молекул углеводорода на поверхность каталитической проволоки. Таким образом, при окислении смесей водород-углеводород для метана основным фактором, определяющим каталитическое воспламенение, является реакция окисления водорода на поверхности катализатора. С увеличением числа атомов углерода в углеводороде факторы, связанные с химической структурой, то есть реакционной способностью углеводорода при каталитическом окислении, начинают играть значительную роль; тогда скорость окисления уже определяется процессами переноса молекул углеводорода на поверхность катализатора. Экспериментальные исследования горения смесей водород - метан при низком давлении проводили над поверхностью Pt при суммарных давлениях от 20 до 180 Торр и начальных температурах 400-600 °С с целью установления зависимости пределов каталитического воспламенения над Pt от температуры и выявления особенностей воспламенения смесей водород-метан над Pt в постоянном электрическом поле в отсутствие разряда. Показано, что пределы воспламенения смесей  $2\text{H}_2 + \text{O}_2$  и  $(80\% \text{H}_2 + 20\% \text{CH}_4)_{\text{стехиом}} + \text{O}_2$  над Pt проволокой не зависят от приложенного напряжения без разряда до 1200 В. Установлено, что для смесей  $(80\% \text{H}_2 + 20\% \text{CH}_4)_{\text{стехиом}} + \text{O}_2$  приложение электрического поля (1200 В) приводит к исчезновению из реакционного объема частиц, содержащих Pt, образовавшихся в результате разложения летучего оксида платины в газовой фазе, т.е. эти частицы заряжены. Это может быть связано с явлением хемионизации, наблюдаемым при сгорании углеводородов. Показано, что при окислении смеси  $(80\% \text{H}_2 + 20\% \text{CH}_4)_{\text{стехиом}} + \text{O}_2$  углеродные нанотрубки практически не образуются в отличие от смеси  $(\text{H}_2 + \text{C}_4\text{H}_8)_{\text{стехиом}} + \text{O}_2$ .

Установлены особенности распространения фронта пламени разбавленной смеси метан-кислород в объемах сложной геометрии в лабораторном масштабе установки. Было показано, что процесс распространения пламени в условном помещении, содержащем внутреннее пространство с двумя отверстиями и легковоспламеняющимся материалом внутри, демонстрирует большое разнообразие режимов горения в зависимости от геометрии этого сложного объема, т.е. предварительный численный расчет ожидаемых режимов распространения пламени не всегда может быть успешным. Таким образом, реальный эксперимент в лабораторных условиях, предполагающий возможность масштабирования процесса, представляется наиболее информативным.

Проведено исследование поведения Pt в пламени горения метана в условиях турбулентных течений. Показано, что в определенных условиях Pt-катализатор может подавлять горение и тем самым проявлять противоположный эффект из-за высокой эффективности поверхности Pt, покрытой слоем оксида Pt, в реакции обрыва цепей. Следовательно, кинетические факторы могут быть определяющими даже в условиях турбулентности.

Установлены особенности окисления водорода и метана над платиной и палладием при низких давлениях (70-200 Торр). Значение эффективной энергии активации темновой реакции над Pd оценивается как  $E = 4.1 \pm 1$  ккал/моль, что характерно для поверхностного процесса. В наших условиях темновой реакции на проволоке Pt не наблюдали. Показано, что скорость обрыва цепи определяет величину критического диаметра для проникновения пламени через цилиндры Pt или Pd; эффективность поверхности Pd в реакции обрыва цепи намного выше, чем Pt.