

Особенности воспламенения и горения смесей водород-воздух и водород-метан-воздух над поверхностью металлического палладия

Н.М. Рубцов*, Г.И. Цветков, В.И.Черныш

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт структурной макрокинетики и проблем материаловедения им. А.Г. Мержанова Российской академии наук, Черноголовка, Россия

* nmrubtss@mail.ru

Известно, что метан и кислород на нагретой платиновой проволоке могут выделить значительное количество тепла в темновой реакции [1]. Интерес к каталитическим процессам окисления и их механизмам постоянно растёт в связи с широкими перспективами применения этой технологии при горении в системах производства электроэнергии, для уменьшения концентрации метана в воздухе; в использовании каталитических конвертеров в транспортных средствах, чтобы уменьшить уровни выбросов вредных газов. Актуален вопрос обеспечения водородной безопасности на АЭС с помощью каталитических дожигателей [2]. Существует также большой интерес к каталитическому парциальному окислению, приводящему к промежуточным продуктам, которые крайне важны при синтезе целевых промышленных соединений. Механизм окисления водорода и углеводородов на благородных металлах к настоящему времени недостаточно понят. 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 ~ 1100 К, однако PtO₂ уже разлагается при температуре выше 825 К.

Работа посвящена выявлению закономерностей горения водорода и смесей водорода с метаном над металлическим Pd.

Эксперименты проводили в нагреваемом горизонтальном цилиндрическом реакторе из нержавеющей стали длиной 25 см и диаметром 12 см, оборудованном разборными крышками и оптическим кварцевым окном в одной из крышек (рис. 1).

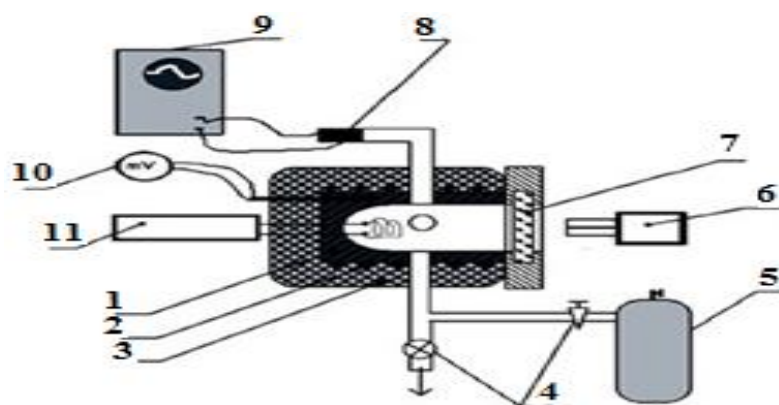


Рис. 1. Блок-схема экспериментальной установки. (1) реактор, (2) нагреватель, (3) асбестовая изоляция, (4) электромагнитные клапаны, (5) баллон с газовой смесью, (6) цифровая видеокамера, (7) оптическое окно, (8) датчик давления, (9) АЦП преобразователь и компьютер, (10) милливольтметр, (11) мост Уитстона, Pd спираль – одно из плеч моста.

Точность измерений температуры составляла 0.3 К. Откачанный и нагретый до нужной температуры реактор быстро заполняли газовой смесью из буферного объема до необходимого давления. Для открытия и закрытия газовых коммуникаций использовали электромагнитные клапаны. 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 99.9% Pt) 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. Регистрацию воспламенения и распространения фронта пламени ФП осуществляли через оптическое окно цветной скоростной кинокамерой Casio Exilim F1 Pro (600 кадров в секунду). 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.

На рис. 2а приведены типичные результаты одновременной регистрации изменения давления (а) и изменения сопротивления Pd проволоки (б, в) при воспламенении смеси 40% H₂-воздух при 128⁰ С. Как видно из рис. 2а, общее давление в реакторе достигает 1 атм до момента воспламенения, т.е. воспламенение происходит после завершения напуска газа. Поскольку проволока не прогревается однородно за счёт теплоотвода в местах пайки, то

зависимость сопротивления от времени более инерционна по сравнению с кривой давления. Точка излома этой зависимости соответствует сопротивлению в момент воспламенения.

Калибровку по температуре проводили, изменяя температуру реактора. Однако температура, измеренная посредством Pd проволоки, является нижней границей реальной температуры очага воспламенения [3]. Основным результатом эксперимента заключается в том, что температура реактора при воспламенении смеси 40%Н₂ - воздух над Pd (108⁰С, 1 атм) по крайней мере на ~ 160⁰ меньше, чем над поверхностью Pt (260⁰С, 1 атм, 40% Н₂ - воздух) [3]. Отметим, что разогрев, регистрируемый на Pd проволоке недостаточен для термического инициирования воспламенения смеси 40%Н₂ – воздух [4], таким образом, вклад поверхностных каталитических реакций в прямое инициирование горения водорода над Pd, в отличие от Pt, весьма заметен. Напомним, что роль каталитических процессов на Pt поверхности заключается лишь в разогреве поверхности до температуры воспламенения; роль эмиссии активных центров с поверхности незначительна.

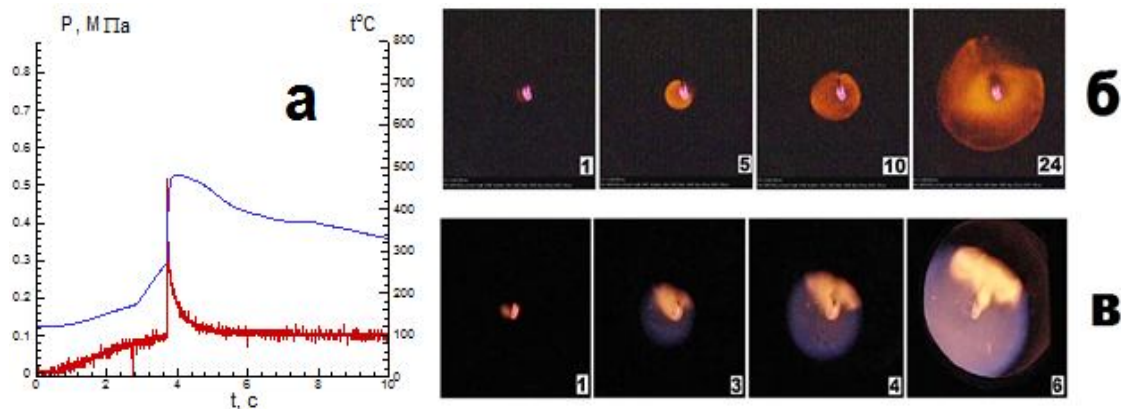


Рис.2. а - одновременная регистрация разогрева и средней температуры Pd спирали при инициировании палладием воспламенения смеси 40%Н₂ с воздухом . T₀=128⁰С, P₀=1.08 атм; б) - последовательность видеок кадров инициированного воспламенения смеси 40% Н₂ с воздухом . T₀=120⁰С, P₀=1.25 атм, 600 кадров/с; в) - последовательность видеок кадров инициированного воспламенения стехиометрической смеси (80% Н₂ + 20% СН₄)_{стехиом} + воздух . T₀=190⁰С, P₀=1.17 атм, 600 кадров/с.

Пространственное развитие воспламенения и распространения пламени в 40%-й смеси Н₂ –воздуха и (80% Н₂ + 20% СН₄)_{стехиом} + воздух было исследовано над Pd проволокой (рис.2 б,в). Точно так же, как в случае Pt, Pd раскаляется до и после воспламенения из-за каталитических реакций на его поверхности. Видно, что в присутствии Pd проволоки,

ячеистая структура фронта пламени не наблюдается по сравнению с результатами для поверхности Pt [3, 4]. Это происходит из-за большей стабильности PdO по сравнению с диоксидом платины PtO₂. Чтобы выявить вклад поверхностных реакций (включая те, которые ответственны за нагревание Pd проволоки), экспериментально определили температурную зависимость концентрации H₂ на пределе инициированного воспламенения. Пределы воспламенения стехиометрических смесей 6 ÷ 40% H₂ + воздух (обозначенные крестиками) и (20 ÷ 60% H₂ + 80 ÷ 40% CH₄)_{стехиом} + воздух представлены на рис. 3а. Как видно, Pd проволока поджигает смесь 40% H₂ - воздух в реакторе, который нагрет только до 70⁰С. Для сравнения, воспламенение той же смеси Pt проволокой требует нагревания до 260⁰С [4].

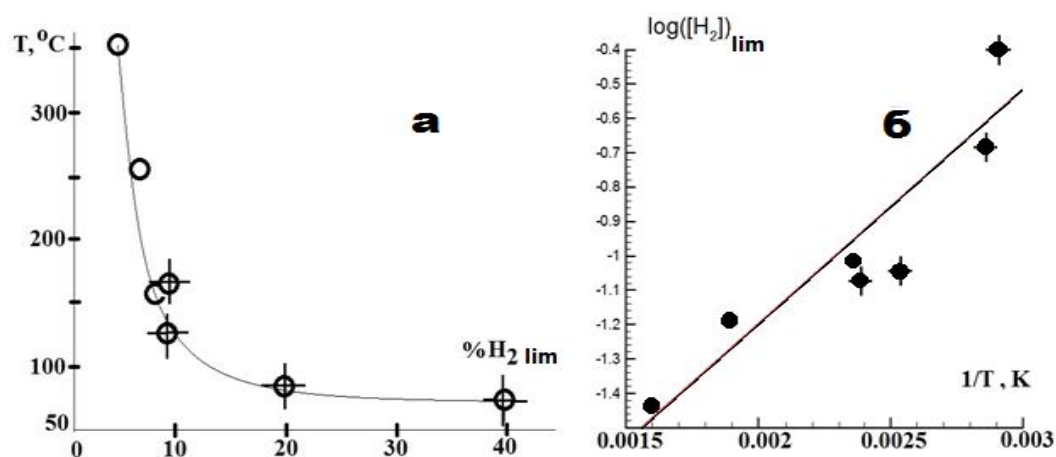


Рис. 3. Графики экспериментальных зависимостей: а - экспериментальная зависимость температуры воспламенения на концентрационном пределе от содержания водорода в смеси, крестики относятся к смесям водород-воздух; б - график на рис. 3а в Аррениусовых координатах.

Как видно из рисунка, минимальная концентрация H₂ на пределе составляет приблизительно 5%, что очень близко к концентрационному пределу воспламенения H₂ при атмосферном давлении при инициировании искрой [5]. Это означает, что CH₄ в смесях H₂ – CH₄ – воздух реагирует только в газовой фазе, а не на поверхности Pd. Отметим также, что Pt проволока того же самого размера при температурах реактора до 450⁰С не зажигает ни одну из смесей (20 ÷ 60% H₂ + 80 ÷ 40% CH₄)_{стехиом} + воздух. Наоборот, Pd проволока зажигает смеси (30 ÷ 60% H₂ + 70 ÷ 40% CH₄)_{стехиом} + воздух (кружки на Рис. 3а). Однако смесь (20% H₂ + 80% CH₄)_{стехиом} + воздух при температурах до 450⁰С зажечь Pd проволокой не удалось,

вероятно, потому что концентрация H_2 в смеси (2.2%) оказалась ниже, чем на концентрационном пределе воспламенения смесей водорода с воздухом [5].

Зависимость доли H_2 в горючих смесях от температуры в координатах Аррениуса представлена на рис. 3б. Как видно из рисунка, эта зависимость может быть аппроксимирована прямой линией (коэффициент корреляции 0.98). Из рис. 3б мы можем прийти к заключению, что зависимость для смесей $H_2 - CH_4 -$ воздух определяется только долей H_2 в смеси. Мы ограничились 40% H_2 в смеси, потому что после дальнейшего увеличения содержания H_2 , реакция окисления водорода замедляется [5]. По этой причине величина эффективной энергии активации, полученная ниже, является только оценкой.

Остановимся на физическом смысле полученной зависимости. Для стехиометрической смеси $2H_2+O_2$, нижний предел воспламенения при низких давлениях описывается соотношением $2k_2 (O_2)_{lim} = k_4$ т.е. $(O_2)_{lim} = 1/2 (H_2)_{lim} = k_4/k_2$, где k_4 – константа скорости гетерогенного обрыва (слабо зависящая от температуры) и k_2 – активированная константа скорости разветвления (16.7 ккал/моль [5]). Таким образом, мы получаем зависимость Аррениуса $\ln (H_2)_{lim}$ от $1/T$ с положительным наклоном. Очевидно, что гетерогенная природа процесса на Pd заметно усложняет анализ. Однако можно предположить, что при каталитическом окислении H_2 скорость реакции зависит, главным образом, от концентрации H_2 . Экспериментальное значение эффективной энергии активации процесса составляет $E = 3.5 \pm 1$ ккал/моль, которое характерно для поверхностных процессов [6]. Для того, чтобы обеспечить воспламенение, должен произойти цикл реакций, в которых происходит разветвление. Активированная ($E = 16.7$ ккал/моль [5]) гомогенная реакция разветвления $H + O_2 \rightarrow O + OH$ является самой медленной элементарной реакцией цикла. Поэтому энергия активации разветвления должна определять температурную зависимость полного процесса, как это происходит для экспериментов с металлической Pt [4]. Это означает, что в случае Pd, процесс разветвления может иметь гетерогенную природу, потому что эффективная энергия активации близка к ~ 3.5 ккал/моль. Возможна реализация дополнительного разветвления. Этой реакцией может быть реакция $H + NO_2 \rightarrow 2 OH$, в которой относительно малоактивный радикал NO_2 превращается в активный OH . Как показано в [5], учёт этой реакции позволяет объяснить расширение области воспламенения в присутствии атомов H , генерируемых внешним источником. В нашем случае источник атомов H – гетерогенная реакция окисления водорода на Pd. Укажем, что полученная приблизительная величина E наряду с результатами,

представленными на рис. 2а, б, может использоваться в практическом применении для оценки воспламеняемости смесей $H_2 - CH_4$ – воздух в присутствии металлического палладия.

Итак, в работе экспериментально показано, что температура воспламенения смеси 40% H_2 - воздух над металлическим Pd ($70^{\circ}C$, 1 атм) на $\sim 200^{\circ}$ ниже, чем над поверхностью Pt ($260^{\circ}C$, 1 атм). Кроме того, Pd проволока инициирует воспламенение смесей (H_2 на 30÷60% + 70÷40% CH_4) стехиом + воздух; Pt проволока того же размера не может зажечь эти смеси до $450^{\circ}C$. Это означает, что каталитическая активность металлического Pd выше, чем платины.

Показано, что ячеистая структура фронта пламени при воспламенении на Pd проволоке не наблюдается по сравнению с результатами, полученными на поверхности Pt. Поэтому Pd более применим для водородных рекомбинаторов в АЭС, поскольку каталитические частицы не появляются в газовой фазе по сравнению с Pt.

Экспериментальное значение эффективной энергии активации процесса составляет 3.5 ± 1 ккал/моль, что характерно для поверхностных процессов. Это указывает на значимую роль темновой реакции расходования H_2 и O_2 на Pd, наблюдаемой непосредственно при низких давлениях. Наличие этой реакции уменьшает вероятность случайного взрыва по сравнению с Pt.

Литература

- [1] Davy H., Phil. Trans. R. Soc. Lond. A. 1817. Vol. 107. P.77-100.
- [2] IAEA SAFETY STANDARDS SERIES. SAFETY GUIDE No. NS-G-1.10. 2004.
- [3] Rubtsov N.M. Key Factors of Combustion 2017. Cham. Switzerland. Springer International Publishing. 232 p.
- [4] Rubtsov Nikolai M. , Chernysh Victor I., Tsvetkov Georgii I., Troshin Kirill Ya., Shamshin Igor O., Mendeleev Communications. 2017. Vol. 27. P. 307-309.
- [5] Lewis B., Von Elbe G. Combustion, Explosions and Flame in Gases. New York, London. Acad. Press. 1987. 731 p.
- [6] Репинский С.М., Введение в химическую физику поверхности твердых тел. Новосибирск : Наука ; Сиб. Изд. Фирма. 1993. 221 с